

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMISCHE MINERALOGIE,
PETROGRAPHIE, BODENKUNDE,
GEOCHEMIE UND METEORITENKUNDE

BEGRÜNDET VON
GOTTLOB LINCK
JENA

HERAUSGEGEBEN VON
FRITZ HEIDE
JENA

B-20
ZWANZIGSTER BAND

MIT 69 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 17 TAFELN



VEB GUSTAV FISCHER VERLAG JENA
1959/60

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

Printed in Germany

Alle Rechte vorbehalten

Lizenz-Nr. ZLN 5086

Nachgedruckt mit Genehmigung des VEB Gustav Fischer Verlags.
Swets & Zeitlinger N.V. — Amsterdam, 1964

Inhalt

Erstes Heft

F. W. Tschuchrow, Über einige Besonderheiten der Mineralogie der Oxydationszone der Erzlagerstätten der Zentralgebiete von Kasachstan (UdSSR). Mit 1 Abbildung im Text und Tafel I—VII . . .	1
E. L. Krinow, Die 8. Meteoritenkonferenz der Akad. d. Wiss. d. UdSSR	18
E. L. Krinow, Über die Natur der Mikrometeoriten. Mit 8 Abbildungen im Text	28
I. Szaboles, Die Degradierung der bewässerten Reisböden in Ungarn. Mit 1 Abbildung im Text und Tafel VIII/IX	36
Z. Johan und J. Hak, Novákit — $(\text{Cu, Ag})_4\text{As}_3$, ein neues Mineral	49
Geochemisches Symposium	50

Buchbesprechungen:

E. Mückenhausen, Die wichtigsten Böden der Bundesrepublik Deutschland. Ref. G. Michael	51
H. Schumann, Einführung in die Gesteinswelt. Für Freunde und Studierende der Geographie, Geologie, Mineralogie, Baukunde und Landwirtschaft. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Ref. F. Heide	51

Zweites Heft

H. Budzinski, R. Langbein und E. Stolle, Danburit im Zechstein des Südhazes. Mit 6 Abbildungen im Text und Tafel X/XI	53
Z. Johan, Arsenolamprit — die rhombische Modifikation des Arsens aus Černý Důl (Schwarzental) im Riesengebirge. Mit 2 Abbildungen im Text	71
L. Žák, Minerogenetische Studie einer pegmatitisch-pneumatolytischen Paragenese von Krupka (Graupen) im Erzgebirge	81
W. Schellmann, Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit. Mit 6 Abbildungen im Text	104

Buchbesprechungen:

Jahrbuch 1954 des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden: Herausgegeben von Dr. rer. nat. H. Prescher. Verlag von Theodor Steinkopf. Dresden und Leipzig 1955 und Jahrbuch des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden 1955. Gleicher Herausgeber und Verlag. Leipzig und Dresden 1956. Ref. F. Heide	136
--	-----

Drittes Heft

H. Borchert und J. Dybek, Zur Geochemie des Zinns . . .	137
W. v. Engelhardt und S. Haussühl, Röntgenographische Phasenanalyse grobkristalliner Gesteine	155
E. Fischer, Untersuchungen über einige sekundäre Ca- und Mg- Arsenate	162
F. Heide und G. Proft, Zur Geochemie des Urans. Mit 6 Ab- bildungen im Text	169

Viertes Heft

I. T. Sotkin und K. P. Florensky, Einige Ergebnisse der Tunguskischen Meteoritenexpedition im Jahre 1958. Mit 8 Abbil- dungen im Text	185
E. L. Krinow, Die meteoritischen Krater Kaalijärv auf der Insel Saarema, Estnische SSR. Mit 14 Abbildungen im Text	199
Zdeněk Johan, Koutekit — Cu_2As , ein neues Mineral. Mit 2 Ab- bildungen im Text	217
Horst Moenke, Spurenelemente in variskischen und praevariskischen deutschen Graniten. Eine spektrochemische Analyse altersverschie- dener granitischer Gesteine. Mit 8 Abbildungen im Text und Ta- fel XII—XIV	227
F. Scheffer, H. Fölster und B. Meyer, Zur Entstehung von Schwarzerden und schwarzerdeartigen Böden. I. Mitteilung: Der indische Regur als Beispiel für tropische Schwarzerdebildung. Mit 7 Abbildungen im Text und Tafel XV—XVII	302

Buchbesprechungen:

F. Scheffer und B. Ulrich, Humus und Humusdüngung. Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, 3. Teil. — Band 1. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1960. 2., völlig neu- bearbeitete Auflage. Ref. G. Michael	331
ГЕОХИМИЯ — A Translation of Geochemistry. Nr. 1. 1958. Publi- shed by The Geochemical Society. Ref. F. Heide	332
R. Brauns und K. E. Chudoba, Allgemeine Mineralogie (Samm- lung Göschen, Nr. 29) und Spezielle Mineralogie (Nr. 31 und 31 a). 10., erweiterte Auflage. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1959. Ref. F. Heide	335
Сихотэ-Алинский железный метеоритный дождь. Том I. (Der Meteoreisenregen von Sichote Alin. Bd. I.) Verlag der Aka- demie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau 1959. Ref. F. Heide	336
Paul Ramdohr, Weitere Untersuchungen über radioaktive Höfe und andere radioaktive Einwirkungen auf natürliche Mineralien. Akademie-Verlag, Berlin 1958. Ref. F. Heide	336

Titel und Inhaltsübersicht zu Bd. XX

Über einige Besonderheiten der Mineralogie der Oxydationszone der Erzlagerstätten der Zentralgebiete von Kasachstan (UdSSR)

Von F. W. Tschuchrow, Moskau

Mit 1 Abbildung im Text und Tafel I—VII

Auf dem großen Gebiet der Sowjetunion gibt es verschiedenartige Erzlagerstätten der magmatischen Abfolge, welche in verschiedenen metallogenetischen Epochen entstanden sind. Viele von diesen Lagerstätten waren infolge der Denudationsvorgänge schon lange Zeit der Wirkung der Agenzien der Verwitterung zugänglich, was die Bildung von alten Oxydationszonen zur Folge hatte. Die meisten der Erzlagerstätten der UdSSR haben alte Oxydationszonen, welche unter anderen Bedingungen entstanden sind, als unter denen der Gegenwart.

Die alten Oxydationszonen, welche sich nach der variszischen metallogenetischen Epoche, wahrscheinlich hauptsächlich oder völlig im Mesozoikum, gebildet haben, sind beispielsweise für den Steppenteil von Kasachstan, von Mittelasien und den des Urals sehr typisch. Im Gebiet von Transbaikalien haben sich gegenwärtig Oxydationszonen der mesozoischen (oberer Jura bis untere Kreide) hydrothermalen Blei-Zinklagerstätten hauptsächlich im Tertiär und am Anfang des Quartärs vor der Vereisung entwickelt.

In den Bergregionen von Mittelasien und Kasachstan, deren Oberflächenformen während der alpinen Faltung verjüngt worden waren, sind die alten Oxydationszonen teilweise oder ganz von Denudationsvorgängen zerstört worden. In diesen Regionen haben spätere Vorgänge die Bildung der Oxydationszonen bewirkt. Die Bildungsbedingungen der neuen Oxydationszonen sind andere, als die der alten. Alle Erzverwitterungsprodukte waren in bedeutendem Maße oder vollkommen auf denjenigen Gebieten abtransportiert, wo die Denudationstätigkeit der Vereisung sehr intensiv vor sich gegangen war, zum Beispiel auf der Kolahalbinsel (Kupfer-Nickellagerstätten von Montscha-Tundra).

In einigen Regionen hat die Bildung der alten Oxydationszonen infolge der Ablagerung der Sedimente aufgehört. Als Beispiel kann man die Kieslagerstätte Bljawa im Südurals nennen. In dieser Lagerstätte befindet sich die mächtige alte Oxydationszone unter den Kreide- und Paläogenablagerungen.

In den Vereisungsregionen, wo es zur Zeit ewigen Bodenfrost gibt, haben sich Bodenfrostböden unverändert erhalten. Das ist für das große Gebiet von Sibirien, wo die Mächtigkeit des Dauerfrostbodens bis 250 m und mehr erreicht, kennzeichnend.

In den Regionen des Dauerfrostbodens, wo das Relief der Erdoberfläche der Pliozänzeit erneuert war, wurden die alten (vorkänozoischen) Oxydationszonen sehr intensiv zerstört (Burjatische Autonome Sozialistische Sowjetrepublik). In Jakutien und im Magadangebiet sind die alten in dem Dauerfrostboden konservierten Oxydationszonen sehr eigenartig. In einer Reihe Erzlagerstätten findet man in den „gefrorenen“ Oxydationszonen verschiedenartige leichtlösliche Eisensulfatminerale, welche sich nur bei großem Wassermangel erhalten können. In den oben genannten Oxydationszonen findet man auch Nontronit, welcher, wie bekannt ist, bei Wasserüberfluß unbeständig ist und infolge der Hydrolyse freie Eisenhydroxyde gibt. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung dieser Mineralien in jener Periode vonstatten gegangen war, welche der Bildung mächtiger Eisdecken voranging. Das Alter der Vereisung ist nicht genau bestimmt (vielleicht Würm- oder Rißvereisung). In Westsajan sind solche Erzlagerstätten bekannt, wo die alten Oxydationszonen weggeschafft worden sind. Zu solchen Lagerstätten gehört zum Beispiel Sailükem im westlichen Achsenteil dieses Gebirges. Diese Lagerstätte befindet sich an der steilen Wand des Eiszirkus.

Oxydationszonen, die infolge des Bodenfrostes lange Zeit unverändert geblieben waren, gibt es auch im Altaigebirge, im sogenannten Bergaltai. So eine Lagerstätte ist zum Beispiel die Molybdän-Wolframlagerstätte von Kalguti.

Außer den Oxydationszonen, welche für die sogenannten Sulfidz-lagerstätten typisch sind, gibt es auch in der Sowjetunion Oxydationszonen der nichtsulfidischen Erzlagerstätten. So zum Beispiel ist die Oxydationszone der Magnetit-erde deutlich an einigen Stellen des Eisen-erzbeckens von Kriwoi Rog in der Ukrainischen Sozialistischen Sowjet-republik (Martitisierung, Hydrohematit- und Limonitbildung). In dem Saksaganrevier beträgt die Tiefe der Oxydationszone 20 bis 100 Meter. Bekannt sind auch die sogenannten „Manganhüte“, die infolge der Verwitterung des Rhodonits und anderer Silikate (Jalimbetlagerstätte im Südlichen Ural) und der karbonatischen Manganerze (die Lagerstätte Marsjatskoje im Nördlichen Ural), des Braunits und des Hausmannits (Naisatas und Dshesdi in Zentralkasachstan) entstanden sind. Die Mächtigkeit der Manganhüte beträgt bis 70 Meter.

Zentralkasachstan stellt ein großes Gebiet dar, wo es eine große Anzahl verschiedener Erzlagerstätten der magmatischen Abfolge gibt. Der größte Teil dieser Erzlagerstätten kann zu Lagerstätten des sulfidischen Typus gerechnet werden. Diese Lagerstätten sind in kaledonischen und variszischen metallogenetischen Epochen entstanden. Jüngere endogene Erz-lagerstätten kann man mit Sicherheit nicht nennen. Die Eigentümlichkeit

der tektonischen Entwicklung von Zentralkasachstan besteht in der relativen tektonischen Ruhe nach der variszischen Phase der Faltung. Das Relief von Zentralkasachstan ist zum Unterschied vom Altai, Ural und von Mittelasien durch alpine Gebirgsbildung nicht verjüngt worden. Das begünstigte sehr die Bildung und Erhaltung der Oxydationszonen.

Die Gesteins- und Erzverwitterungsvorgänge haben wahrscheinlich in der Reihe der Erzlagerstätten schon in der Trias- bis Jurazeit stattgefunden. Zu dieser Zeit war der bedeutende Teil dieses Gebietes weitgehend eingeebnet worden. Diese Verwitterungsvorgänge setzten sich in der Kreidezeit und im Tertiär fort, obwohl im Oligozän und im Pliozän ein Teil der alten Verwitterungsprodukte abgetragen worden war. Während der langen Zeitspanne der Bildung und der Erhaltung der alten Verwitterungskruste und der Oxydationszonen änderte sich das Klima von Zentralkasachstan, wobei es in einigen Epochen mehr oder weniger feucht war, als in der Gegenwart. Die Angaben, über welche wir zur Zeit verfügen, gestatten uns nicht, die paläoklimatischen Veränderungen in Zentralkasachstan mit genügender Sicherheit und eingehend zu kennzeichnen. Ein relativ trockenes und heißes Klima war anscheinend für Zentralkasachstan im Eozän, Oligozän und Miozän charakteristisch. Heutzutage ist für Zentralkasachstan ein relativ trockenes Kontinentalklima, das man doch für feuchter annehmen darf als in der vorangehenden Epoche, kennzeichnend. Davon zeigt insbesondere die größere Tiefe der unteren Grenze der Oxydationserze im Vergleich mit dem gegenwärtigen Grundwasserspiegel.

Betrachten wir nun einige Besonderheiten der Oxydationszonen der Erzlagerstätten von Zentralkasachstan, beispielsweise der Gold-, Kupfer-, Blei-, Zink-, Kupfer- und Molybdän-Wolframlagerstätten.

Goldlagerstätten. Eine der Aufgaben der Untersuchung der Oxydationszonen der Goldlagerstätten von Zentralkasachstan bestand in der Festlegung der Migrationsbesonderheiten des Goldes bei hypergenen Vorgängen.

Unsere Beobachtungen gestatten den Schluß, daß in den Lagerstätten, welche dem Gangtypus angehören und sichtbare Ausscheidungen des gediegenen Goldes enthalten, hypergene Migration des Goldes praktisch nicht stattgefunden hatte. Eine geringe Anreicherung des Goldes in den Oxydationszonen einzelner Golderzlagerstätten des Gangtypus kann als Resultat der Gewichtsverminderung der Gangmasse infolge der Auslaugung der Komponente sulphidischer Minerale angesehen werden. Demgegenüber migriert das Gold bei hypergenen Vorgängen in Kieslagerstätten, deren primäre Erze sehr geringe (ohne praktischen Wert) Mengen dieses Metalls enthalten. Als Folge dieser Migration entstehen ziemlich an Gold reiche Erze. Als Beispiel kann die Maikainlagerstätte dienen, wo hypergenes Gold in Form von kleinen Ausscheidungen inmitten des Limonits, des Jarosits und inmitten des gediegenen Schwefels, dessen Anhäufungen sich in den tiefsten Teilen der Oxydationszone befinden, ab-

gesetzt war. Ausscheidungen des hypergenen Goldes findet man vorwiegend in der Tiefe von 40 bis 65 Meter, d. h. in unteren Teilen der Oxydationszone. Das Vorhandensein des gediegenen Goldes, welches nach dem glaskopfähnlichen Schalenlimonit oder Schalenhydrohematit (Tafel I, Abb. 1) auch nach dem Jarosit, dem Jodyrit und dem gediegenen Schwefel entstanden war, unterliegt keinem Zweifel. Ein Teil des Goldes ist als feindisperse Ausscheidungen im Jarosit und im Schwefel vorgelegen. Charakteristische Begleitminerale des hypergenen Goldes sind Silberhalogenide (Embolit, Jodyrit, Kerargyrit). Das gediegene hypergene Gold enthält praktisch kein Silber.

Anhäufung des Goldes in unteren Teilen der Oxydationszonen ist auch in einigen anderen Lagerstätten, welche zum Typus der Kieslager gehören (Bljawa im Südrural, Rio Tinto in Spanien), festgestellt.

Man kann auf zwei wahrscheinliche Ursachen der Auflösung des Goldes und seines Abtransportes in untere Teile der Oxydationszonen hinweisen. In Regionen, wo das Wasser bedeutende Mengen der Haloid-elemente enthält, können als Lösungsmittel für das Gold freies Brom oder freies Jod auftreten, welche, insbesondere das letzte, in den sauren Lösungen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes entstehen können. Außerdem ist die lösende Einwirkung des Ferrisulfats auf das Gold nicht ausgeschlossen. In Laboratorien ist dieser Vorgang bei der Siedetemperatur beobachtet worden. Das Gold wird aus niedersickernden Wasserlösungen durch Ferrosulfat, Schwefelsäureanhydrid und vielleicht auch durch Kohlendioxyd gefällt.

Silberhalogenide sind in einer Reihe der Goldlagerstätten von Kasachstan gefunden worden. Besonders verbreitet sind sie dort in der Maikainlagerstätte. Untersuchungen über die Verteilung dieser Minerale in der Oxydationszone dieser Lagerstätte waren von großer Bedeutung für die Beurteilung der Richtigkeit der von Burges (1) in Tonopah (Nevada) festgestellten Gesetzmäßigkeit. Nach Burges wird in der Tonopahlagerstätte Kerargyrit mit der zunehmenden Tiefe durch Embolit und der letzte noch tiefer durch Jodyrit ersetzt. Diese Gesetzmäßigkeit steht im Widerspruch zu den Löslichkeitswerten der obengenannten Halogenide. Dieselben Beobachtungen über die Verteilung der Silberhalogenide wurden von Mösta (4) für Chile festgestellt aber Mösta hatte auch darauf hingewiesen, daß in der Algodoneslagerstätte eine umgekehrte vertikale Verteilung der Silberhalogenide beobachtet worden ist. Die Beobachtungen in der Maikainlagerstätte, wo das Vorhandensein der Silberhalogenide von der Tagesoberfläche bis zur Tiefe von 65 Meter verfolgt worden ist, d. h. bis zum untersten Teil der Oxydationszone, erbringen den Nachweis, daß es in dieser Lagerstätte keine bestimmte Zonalität in der vertikalen Verbreitung der Goldhalogenide gibt. Bemerkenswert ist, daß Jodyrit in beträchtlicher Menge in der Tiefe von 10 Metern unter der Oberfläche gefunden worden ist. Demgegenüber kommt Embolit mit dem Hochgehalt an Chlorsilber in der Tiefe von 60 Meter vor.

Kupferlagerstätten. Für die praktische Bewertung der Kupferlagerstätten sind die Angaben betrefflich der sogenannten Zone der sulfidischen Anreicherung und der Auslaugungszone von großer Bedeutung.

Obwohl sekundäre Kupferanreicherung in Ganglagerstätten von Zentralkasachstan gelegentlich in Erscheinung tritt, so ist sie für die Bewertung der Lagerstätten dieses Typus nicht von beträchtlicher praktischer Bedeutung. Ganz das Gegenteil ist bei den Kupferlagerstätten von sogenannten porphyrischen Erzen der Fall, deren typischer Vertreter die Kounradlagerstätte ist. In dieser Lagerstätte unterscheidet man eine Zone der Chalkosinerze, welche infolge der Kupferabsetzung aus niedersickernden Lösungen während der langen Zeit der Entstehung der Oxydationszone gebildet waren.

Am Anfang der Schürfböhrung in der Lagerstätte zwischen der Oxydationszone und der Zone der gemischten Erze war das Vorhandensein einer sogenannten Auslaugungszone festgestellt worden, deren Bildung aber schwer zu erklären war. Jedoch, wie neue Schürfarbeiten gezeigt hatten, bilden die Erzmassen, die durch unabbauwürdige Gehalte des Kupfers charakterisiert sind, keine ununterbrochene Zone; der geringe Gehalt an Kupfer in dieser Erzmasse kann durch die Einwirkung primärer Ursachen erklärt werden, d. h. durch großen Pyritgehalt und die praktische Abwesenheit Kupfers in primären Erzen.

Zu den typischen Mineralen der unteren Teile der Oxydationszonen einiger Anzahl der Kupferlagerstätten von Zentralkasachstan gehört Brochantit, der besonders an den Stellen verbreitet ist, wo es große Mengen von Chalkosin gibt. Stellenweise, zum Beispiel in Dsheskasgan, war in den an Kupfer reichsten Erzen in frühen Stadien der Erzverwitterung Antlerit entstanden, welcher bedeutende Anhäufungen bildet. Dieselben Beobachtungen kann man an einigen anderen Lagerstätten machen, beispielsweise an einigen Lagerstätten von Altai, Chuquicamata in Chile usw.

Die Erklärung dieser Tatsache besteht darin, daß Antlerit gegenüber Brochantit, der im Verhältnis zum ersten ein mehr hydrolysiertes Sulfat darstellt, sich aus den Lösungen ausscheidet, die mehr Kupfer enthalten. Diesen Beobachtungen an Erzlagerstätten entsprechen die Erfahrungswerte von Posnjak und Tunnel (5).

Zu den charakteristischen Mineralen der Oxydationszonen einer Reihe der Lagerstätten von Zentralkasachstan gehört Atakamit, der in der Nähe der Tagesoberfläche durch Malachit ersetzt wird (Dsheskasgan und andere Lagerstätten von Zentralkasachstan). An einigen Lagerstätten können bedeutende Mengen des basischen Kupferphosphats Ehlit (Pseudomalachit) festgestellt werden. Andere Kupferphosphate sind in Oxydationszonen der Kupferlagerstätten von Zentralkasachstan nicht gefunden worden. An einzelnen Lagerstätten ist Cyanotrichit (Lettssomit) relativ verbreitet.

Als Neubildung ist in den verlassenen Sohlen der Uspenskigrube Herrengrundit (Taf. I, Abb. 2, Taf. II, Abb. 3; Taf. III, Abb. 3) gefunden worden. Die verbreitetsten Minerale der Oxydationszonen der Kupfererzlagerstätten von Zentralkasachstan sind Kupferkarbonate; darunter ist stark vorwiegend Malachit.

In den Erzlagerstätten von Zentralkasachstan wie in den Erzlagerstätten anderer Gebiete, bildet sich Malachit zeitgemäß früher als Azurit, der weniger basisch ist und dementsprechend mehr Kohlensäure enthält. Als Ursache des relativen Mangels an Kohlensäure in den Lösungen bei der Bildung des älteren Malachits kann man das Vorhandensein großer Kupfermengen in den Lösungen nennen. Das Vorkommen des älteren Malachits in relativ konzentrierten Ausscheidungen und seine vorwiegende Absetzung in Form von kolloidalen Massen bestätigen diese Annahme. Etwas später, wenn der Kupfergehalt in den Lösungen geringer wird und der Kohlensäuregehalt ansteigt, entsteht Azurit, der nicht selten Krusten auf den derben Massen von Malachit bildet. In den spätesten Stadien der Entwicklung der Oxydationszonen, wenn der Kupfergehalt in Lösungen stark abnimmt, wird Azurit hydrolysiert und diesem Vorgang zufolge entsteht der jüngste Malachit. Zu späten Stadien der Bildung der Oxydationszonen gehört auch die Verdrängung einer Reihe anderer Minerale, beispielsweise von Curit, Brochanit, Atakamit, Cerussit u. a., durch Malachit (Taf. II, Abb. 4; Taf. III, Abb. 5).

In den Schlußstadien der Entwicklung der Oxydationszonen der Kupfererzlagerstätten von Zentralkasachstan geht die Bildung der Chrysokolle vonstatten, die in verschiedenen Kupferlagerstätten sehr verbreitet sind. Außer der unmittelbaren Absetzung der Chrysokolle aus Lösungen bilden sich Chrysokolle auch bei der Verdrängung älterer Minerale, einschließlich von Malachit. In einigen Lagerstätten, zum Beispiel in Dsheskasgan, ist Medmontit, der als Übergangsglied in der Reihe Montmorillonit-Chrysokoll betrachtet wird, ziemlich verbreitet. Nach der Bildung der Minerale der Chrysokollgruppe ging die Absetzung der freien Kieselsäure (Quarz, Chalzedon, Opal) (Tafel III, Abb. 6) und des Kalzits vor sich.

Diopas (Aschirit) ist in Kasachstan nur in der Lagerstätte von Altin-Tübe bekannt, wo er im vorigen Jahrhundert erstmalig entdeckt worden war. Für Diopas sind Ausscheidungen in den Spalten des Kalksteins des Unterdevons charakteristisch. Primäre Erze, bei deren Verwitterung der Diopas entstanden ist, sind nicht erschlossen. Die Verhältnisse der Diopasbildung und seine Beziehungen zu anderen hypergenen Mineralen sind nicht vollkommen klar.

Hin und wieder findet man in Zentralkasachstan Kupfer-Arsenerze, welche in Karbonatgesteinen eingelagert sind. Ein typisches hypergenes Mineral solcher Lagerstätten ist Konichaleit (Kisil-Espe, Sajak); seltener kommt Tirolit vor (Sajak).

Blei-, Zink- und Blei-Zink-Kupferlagerstätten

Das am meisten verbreitete hypergene Zinkmineral in den Lagerstätten dieser Gruppe ist Smithsonit, der stellenweise durch eine eisenhaltige Varietät Monheimit (Ferrosmithsonit) vertreten wird (Gulschad, Aktschagil).

In einigen Lagerstätten kommt in bedeutenden Mengen basisches Zinkkarbonat — Hydrozinkit — vor (Akdshal). Zu den gewöhnlichen hypergenen Zinkmineralen der Zinklagerstätten von Zentralkasachstan gehört auch Hemimorphit. Dieses Mineral ist nach Smithsonit und teilweise nach Hydrozinkit entstanden.

In der Akdshallagerstätte kommt in großen Mengen sogenannter Zinkton vor, welcher bräunlich oder rötlich, manchmal auch beinahe weiß gefärbt ist. Der Zinkton besteht hauptsächlich aus Zinalsit $[(Zn, Al, Mg, Ca, Cu, Fe^{3+})_6(OH)_8[Si, Al]_4O_{10}]$ und aus eisenhaltigem Hydroglimmer, wobei Zinalsit vorwiegend ist. Die Entstehung des Zinktons ist mit dem späteren Stadium der Entwicklung der Oxydationszone verbunden.

Eingehende Untersuchungen von Zinalsit erbrachten den Beweis, daß dieses Mineral sich sehr deutlich von Zinkmontmorillonit (Sauconit) unterscheidet, sowohl durch die differentialthermischen Kurven, als auch durch die Debye-Scherrer-Aufnahmen. Für diese Aufnahmen von Zinalsit ist eine stark ausgeprägte Linie charakteristisch, welche dem d-Wert etwa 7,30 Å entspricht. Auf den Röntgenaufnahmen der Minerale der Montmorillonitgruppe fehlt diese Linie vollständig.

Nach der Erscheinung meiner Arbeit über die Zinktone von Akdshal (6) hatte J. Esquevin (2) die Ergebnisse der Synthese von Zinkchloriten veröffentlicht. Wie es aus der Gegenüberstellung der Angaben von Esquevin und denen vom Verfasser folgt, kann man Zinalsit als ein Mineral der Pseudochloritgruppe betrachten. Die Minerale dieser Gruppe haben die Struktur des Kaolinittypus. Ihre bekannten typischen Vertreter sind Chamosit und Kronstedtit. Außer in der Akdshallagerstätte ist Zinalsit in den Oxydationszonen einiger anderer Lagerstätten der UdSSR gefunden worden, beispielsweise in der Blei-Zinklagerstätte von Almalik in Kirgisien und in Atschisailagerstätte in Südkasachstan.

In der Almaliklagerstätte war Zinalsit in kleinen Mengen in Form von fast weißen praktisch monomineralen Ausscheidungen gefunden worden. Unter dem Mikroskop kann man gewöhnlich in solchen Ausscheidungen ein Mineral sehen, welches dem Hydroglimmer sehr ähnelt. Die Handstücke von Vanuxemit, welche der Verfasser untersuchte, bestanden auch aus Zinalsit unter Beimischung des Glimmerminerals.

Unter den hypergenen Bleimineralien ist Cerussit das verbreitetste. Im Vergleich damit ist Anglesit ziemlich selten. Wenn primäre Erze beträchtliche Mengen von Pyrit enthalten, findet man gewöhnlich in der Oxydationszone bleihaltigen Jarosit. Typischer Plumbojarosit ist für die Lagerstätten von Zentralkasachstan nicht charakteristisch. Für die

Bleierz, die Kupfer enthalten, ist Linarit sehr typisch. Beim Vorhandensein von Pyrit, Galenit und Kupfermineralen in primären Erzen entsteht in der Oxydationszone Beaverit. Dieses Mineral, das früher als selten galt, ist in vielen Lagerstätten nicht nur von Zentralkasachstan, sondern auch von Altai entdeckt worden.

In den Erzen mit beträchtlichem oder erhöhtem Gehalt an Arsen wird in großen Mengen das Vorhandensein von Beudantit festgestellt (Gul'schad, Kisil-Espe). Bei der Verwitterung der Zink-Arsenerze der Gulschadlagerstätte sind Anhäufungen von Adamin entstanden. An den Orten, wo die Erze ganz aus Arsenopyrit bestanden, ist Skorodit sehr reichlich vorhanden (Gul'schad). In der Aktschagillagerstätte ist Serpierit ziemlich verbreitet. Basisches Kupfer- und Zinkkarbonat — Aurichalcit — kommt relativ selten und in kleinen Mengen vor (Gul'schad, Kaskaigir, Akdschagil). Rosasit, der dem Aurichalcit bezüglich der Zusammensetzung nahe steht, ist nur in der Lagerstätte von Kisil-Espe gefunden worden.

Es unterliegt in einzelnen Lagerstätten keinem Zweifel, daß solche für primäre Erze uncharakteristische Elemente, wie zum Beispiel Phosphor, Vanadium, Molybdän, Chrom, in die Oxydationszonen zugeführt worden waren.

Das Vorkommen von Pyromorphit ist in einer Reihe von Lagerstätten festgestellt worden (Bes-Tschoku, Stepnjak, Samombet u. a. m.): teilweise ist er durch die Kalziumvarietät-Polysphärit (etwa 9% CaO) — vertreten. Diese Varietät des Pyromorphits bildet typische nierenförmige halbkugelige Aggregate (Bes-Tschoku). Vanadate (Descloizit und der seltener vorkommende Vanadinit) bilden stellenweise Anhäufungen (Gul'schad, Kisil-Espe, Kaskaigir). Wulfenit in Form mehr oder weniger konzentrierter Ausscheidungen ist weniger verbreitet als Vanadate, aber kleine Mengen von Wulfenit sind in vielen Lagerstätten gefunden worden. Die allergrößten Anhäufungen von Wulfenit sind in Kisil-Espe entdeckt worden. Chromhaltige Minerale bilden keine beträchtlichen Ausscheidungen in den Oxydationszonen der Erzlagerstätten von Zentralkasachstan. Sie sind durch Laxmannit (Kisil-Espe, Bes-Tschoku, Schaitantas) und in einer Lagerstätte durch Krokoit (Schaitantas) vertreten. In der Schaitantaslagerstätte beobachtet man Laxmannit und Krokoit in den Quarzgängen, welche sich im Revier befinden, wo Serpentine verbreitet sind. In anderen Lagerstätten ist der Ursprung des Chroms nicht ganz klar.

Die Anreicherung der Minerale, die solche zugeführte Elemente enthalten, wie zum Beispiel Vanadium, Molybdän u. a., braucht viel Zeit und ist nur bei beständigem Relief möglich. In den Oxydationszonen von Transbaikalien, die in Mesozoikum gebildet worden sind, wurden Molybdate, Vanadate und Phosphate praktisch nicht gefunden, da hier die Oxydationszonen im großen und ganzen jünger sind als in Zentralkasachstan. Dazu kommt noch, daß sich während der Vereisung in diesem Gebiet kaltes Klima einstellte, wobei dort Dauerfrostboden entstanden ist. Infolgedessen war die Entwicklung der Oxydationszonen stark verzögert.

Gleicherweise sind Minerale, welche zugeführte Elemente enthalten, für solche Lagerstätten, die sich in den Gebieten stark gegliederten Reliefs befinden (Kaukasus), nicht charakteristisch.

In den Lagerstätten von Altai gibt es keine solchen Minerale oder sie sind nur in ganz geringen Mengen enthalten. Das kann als Folge der Verjüngung des Reliefs und der Abtragung des Materials, aus welchem höherliegende Teile der alten Oxydationszonen bestanden, betrachtet werden.

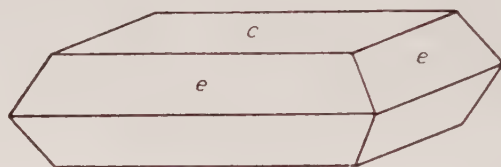
Molybdän- und Wolframlagerstätten. Es gibt in Zentralkasachstan Molybdän-, Molybdän-Wolfram- und Wolframlagerstätten, die dem Gang- oder Stockwerktypus gehören. Diese Lagerstätten stehen in genetischer und räumlicher Beziehung zu den Granitintrusionen. Nebengesteine dieser Lagerstätten sind Granite oder Gesteine der Exo-kontaktzone. Darunter gibt es meistens keine Kalksteine.

Die wichtigste Besonderheit bei der Bildung der Oxydationszonen der Erzlagerstätten von Zentralkasachstan ist die Auslaugung des Molybdäns, die stellenweise sehr intensiv bis zur vollständigen Auslaugung des Molybdäns aus den oberen Teilen der Oxydationszonen verlief. Zum ersten Mal ist diese starke Auslaugung des Molybdäns durch hypogene Vorgänge an der Lagerstätte von Ostkounrad, wo diese Auslaugung besonders klar zu Tage tritt, untersucht worden. Diese Lagerstätte ist schon einige Jahre bekannt gewesen, aber sie war nicht bezüglich Molybdän untersucht worden, weil praktisch keine Molybdänminerale in Ausbissen der Gänge gefunden worden waren. Bis zur Tiefe von 10—15 Meter von der Tagesoberfläche wurden keine abbauwürdigen Molybdänerze festgestellt. Für diese Zone sind Auslaugungshohlräume von Molybdänit sehr typisch, die man von denselben von Pyrit leicht unterscheiden kann (Taf. 4, Abb. 7 und 8). Weiterhin wurde nachgewiesen, daß die Auslaugung des Molybdäns bei der Bildung der Oxydationszonen für alle Molybdän- und Molybdän-Wolframlagerstätten von Zentralkasachstan kennzeichnend ist, obgleich die Intensität dieses Vorganges in verschiedenen Lagerstätten verschieden ist.

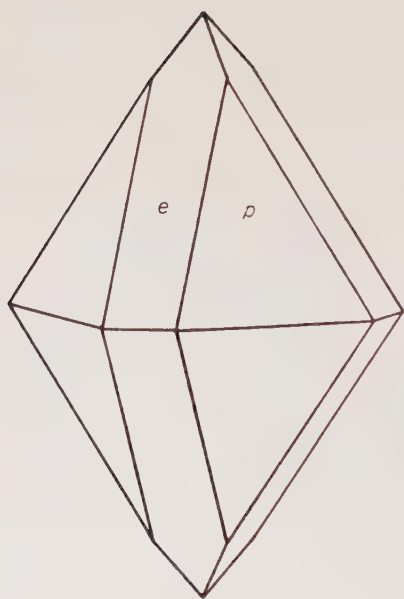
In der Lagerstätte von Ostkounrad ist Molybdän in der Zone der intensiven Auslaugung hauptsächlich in Form von Molybdänit vertreten, der sehr kleine selten vorkommende Ausscheidungen bildet; diese Ausscheidungen sind im Quarz eingeschlossen und darum von der Einwirkung von Verwitterungsagenzien geschützt.

Die Berücksichtigung der Auslaugungserscheinungen des Molybdäns war von großer Bedeutung für die Prospektierungs- und Schürfarbeiten, auch bei der Bewertung von neuen Molybdänlagerstätten. Man vermutet, daß Molybdän aus den Oxydationszonen in Form von Sulfat-Molybdän-komplexen oder in Form von Molybdänsäure ausgelaugt wurde. Die Bildung der Auslaugungszonen des Molybdäns wird von folgenden Faktoren begünstigt: 1. Kontinentalbedingungen in dem entsprechenden Gebiet. 2. beständiges Relief, das den späten Stadien der Peneplainisierung ent-

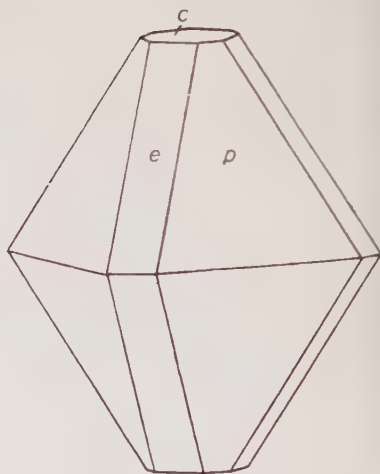
spricht, 3. ständige Anwesenheit von Pyrit in Erzen, bei dessen Verwitterung sich Schwefelsäure entwickelt, die für die Bildung des Sulfat-Molybdänkomplexes nötig ist, 4. Fehlen von bedeutenden Mengen aktiver Neutralisationsagenzien der Schwefelsäure (das Fehlen von Karbonaten) in den Nebengesteinen und in den Erzkörpern.



1 a



1 b



1 c

Abb. 1. Typische Formen der Krystalle von Powellit aus der Ostkounradlagerstätte.

In den Molybdänlagerstätten anderer Gebiete der UdSSR ist die Molybdänauslaugung bei den hypergenen Vorgängen weniger intensiv verlaufen, was durch die Besonderheiten der geologischen Entwicklung dieser Gebiete erklärt wird.

Eine der Besonderheiten der Mineralogie der Oxydationszonen der Molybdänlagerstätten von Zentralkasachstan ist das starke Vorherrschen

des Powellits (Abb. 1; Taf. V, Abb. 9) im Vergleich zum Ferrimolybdit, der in vielen Lagerstätten überhaupt nicht gefunden worden ist. Die Ursache dieser Tatsache besteht in der Beständigkeit des Ferrimolybdits in sehr saueren Lösungen. In weniger saueren Lösungen ist Ferrimolybdit unbeständig, weil er der Hydrolyse unterworfen ist, wobei freie Eisen-oxyde entstehen. Die Menge des Pyrits in der Mehrzahl der Lagerstätten von Zentralkasachstan ist unzulänglich um starke saure Lösungen zu bilden, die für die Entstehung und Erhaltung von Ferrimolybdit notwendig sind. Außerdem ist die Menge von Eisen im Grundwasser einer Reihe der Lagerstätten von Zentralkasachstan im Verhältnis zur Konzentration des Kalziums in diesen Lösungen sehr geringfügig.

Die Hauptmasse von Wolframit in Wolfram- und Molybdän-Wolframlagerstätten hat sich bei den hypergenen Vorgängen ohne merkliche Veränderungen erhalten. In einigen Lagerstätten jedoch an Stellen intensiver Spaltbildung, wo der Umlauf der Lösungen erleichtert war, ist intensive Verwitterung des Wolframits in Erscheinung getreten. Bei diesem Vorgang hat intensive Auslaugung von Wolfram stattgefunden und am Orte der Wolframitausscheidungen sind Restanhäufungen von Eisen- und Manganoxiden entstanden (Maitas, Wolfram-Sopki u. a.) (Taf. V, Abb. 10; Taf. VI, Abb. 11). Die Ursache der Verwitterung von Wolframit ist die Oxydation von Eisen und Mangan und nicht die Einwirkung der Schwefelsäure auf Wolframit, wie es einige Forscher, zum Beispiel Ganet (3) angenommen hatten. Die Verwitterung von Wolframit verläuft sowohl bei der An-, als auch bei der Abwesenheit von Erzen der Eisensulfide. Als ein Resultat der Wolframitverwitterung kann man das Fehlen dieses Minerals im Deluvium und Eluvium ansehen, was bei der Prospektierung von Wolframlagerstätten mittels der Schlichuntersuchung zu berücksichtigen ist. Dennoch ist in keiner Lagerstätte von Kasachstan und anderen Gebieten der UdSSR die Verwitterung von Wolframit so intensiv in Erscheinung getreten, wie in den Lagerstätten von Nigeria, der Malaiischen Föderation, Birma und Thailand, wo sich die Oxydationszonen bei den unvergleichlich größeren Niederschlägen entwickelten.

Hypergene Minerale des Wolframs sind in den Oxydationszonen der Wolframlagerstätten relativ selten. Unter ihnen ist Tungstit das verbreitetste; jedoch werden davon keine großen Mengen gebildet. In einzelnen Fällen sind Funde von Ferritungstit (Aktschatau) und Stolzit (Kara-Oba) bekannt.

In primären Erzen der Molybdän-Wolframlagerstätten oder Wolframlagerstätten, deren primäre Erze Arsenopyrit enthielten, ist Skorodit verbreitet, der manchmal mit Beudantit zusammenkommt.

In primären Erzen von Molybdän-Wolfram- und Wolframlagerstätten von Zentralkasachstan sind Wismutminerale ziemlich verbreitet, unter denen Bismuthin, teilweise bleihaltig, am häufigsten vorkommt. Geliegenes Wismut und Kosalit findet man seltener. In den Oxydationszonen der Lagerstätten von Zentralkasachstan ist das am häufigsten

anzutreffende hypergene Wismutmineral Bismutit, der in allen Lagerstätten gefunden worden ist, wo primäre Erze Wismutminerale enthalten. In einigen Lagerstätten ist Bismoclit in bedeutenden Mengen bekannt; spärlicher findet man Russelit (Bainasar). Nichtsdestoweniger sind einmineralische Ausscheidungen der hypergenen Wismutminerale relativ selten. Viel öfter findet man feine Wismutmineralgemische, die auch Kalziumkarbonat enthalten. Beweise irgendeiner Migration des Wismuts bei hypergenen Vorgängen sind nicht erbracht worden. Die Hauptmenge des Wismuts in den Oxydationszonen ist durch Pseudomorphosen verschiedener hypergenen Wismutminerale nach primären Wismutmineralien, vorwiegend nach Bismuthin, vertreten.

Für die Lagerstätten von Zentralkasachstan ist eine komplizierte Zusammensetzung der Pseudomorphosen im Mineralbestand charakteristisch, die ein Resultat der Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Lösungen ist. Diese Lösungen wirkten auf die Pseudomorphosen während einer langen Zeitspanne ein. Die komplizierte Zusammensetzung der Pseudomorphosen ist also eine Folge hohen Alters der Oxydationszonen.

Sehr typisch für viele Molybdän-Wolfram-, Molybdän- und Wolframlagerstätten von Zentralkasachstan ist das Vorhandensein von hypergenen Fluormineralien Fluorit, Gearsutit und Credit (Akmaia, Kara-Oba, Aktschatau u. a. m.) in den Oxydationszonen. Unter diesen Mineralien kommt Fluorit (Taf. VI, Abb. 12) in unbeträchtlichen Mengen vor; demgegenüber bilden Gearsutit und Credit relativ große Anhäufungen. Der bedeutende Teil dieser beiden Minerale kommt in Form von Konkretionsaggregaten mit Durchmesser bis zu 20—30 cm vor (Taf. VII, Abb. 13). Credit bildet auch Krusten, die aus kleinen Kristallen bestehen. Soweit es aus dem Schrifttum folgt, sind Credit und Gearsutit in solchen bedeutenden Mengen in anderen Ländern unbekannt. Credit aus der Aktschaulagerstätte war zuerst als ein neues Mineral unter dem Namen Beljankit beschrieben worden. Als der Ursprung des Fluors sind anscheinend Fluoritausscheidungen zu betrachten. Es ist auch möglich, daß ein Teil des Fluors bei der Verwitterung von Topas in die Lösungen eingeht.

Wie bekannt, ist die Löslichkeit von Fluorit in Wasser relativ hoch — 16 Gramm pro Tonne; bei Vorhandensein der Kohlensäure steigt diese Löslichkeit wesentlich. Als Ursachen der Fällung von Kalziumfluorid in Form von Fluorit kann man die Verminderung des Kohlensäuregehaltes oder die Erhöhung des Gehaltes von Kalziumionen nennen. Bei Vorhandensein von Aluminiumionen in den Lösungen entsteht Gearsutit oder Credit. In der UdSSR ist Credit nur in Kasachstan gefunden worden, während Gearsutit in den Wolframlagerstätten von Transbaikalien bekannt ist.

In den Lagerstätten des Kounradbezirkes sind Tonminerale gefunden worden, die durch erhöhten Gehalt von Fluor charakteristisch sind. Unter dem Elektronen-Mikroskop sind in Aggregaten solcher Minerale Teilchen

festgestellt worden, deren Form für Creedit oder Gearsutit kennzeichnend ist. Aber es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Fluors im Raumgitter fixiert wird (die Ersetzung von Hydroxylionen durch Fluor).

Einige Angaben über die für Lagerstätten verschiedener Typen charakteristischen Minerale.

Das zumeist verbreitete Sulfidmineral in den primären Erzen der Lagerstätten von Zentralkasachstan ist Pyrit. Im Vergleich dazu sind Pyrrhotin und Markasit relativ selten. Bei der Verwitterung von Pyrit entstehen Eisenoxyde und Jarosite (Kalium- und Natriumvarietät). Eisenoxyde bilden Pseudomorphosen nach Pyrit oder Bekleidungen und Ausfüllungen der Spalten. Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit entstehen in der Regel in solchen Lagerstätten, wo Pyrit in Form von kleinen isolierten Ausscheidungen auftritt. Pyrit, der von Karbonatmaterial eingeschlossen ist, zum Beispiel von Kalkstein, wird ebenfalls von Limonit ersetzt. Die Hydrolyse des Eisensulfats bei der Verwitterung von Pyrit, der von Quarz eingeschlossen ist, wird durch geringe Konzentration Eisensulfats in den Lösungen begünstigt. Bei der Verwitterung von Pyrit, der von Karbonatmaterial umgeben ist, verläuft die Hydrolyse infolge der Neutralisierung der Schwefelsäure sehr rasch. Die Voraussetzung für die Bildung von Jarosit bei Verwitterungsvorgängen ist die Entstehung von Lösungen mit hinreichenden Mengen von Ferrisulfat, d. h., daß die primären Erze mehr oder weniger konzentrierte Pyritausscheidungen enthalten sollen. In den Lagerstätten vom Typus der Kieslager, als Beispiel sei Maikain erwähnt, ist Jarosit das Hauptmineral der Oxydationszone in der Tiefe von 20—35 bis 65 Meter, d. h. bis zur unteren Grenze der Oxydationszone. In der Sohle von 40 Meter dieser Lagerstätte war Jarosit umgelagert und umkristallisiert worden. Dabei sind große Konkretionen mit dem Durchschnitt bis 1 Meter entstanden. Diese Konkretionen bestehen aus reinstem Jarosit und enthalten keine Beimischungen anderer Minerale. Die Entstehung der Kalium- oder Natriumvarietät des Jarosits hängt vom Vorhandensein von Alkalimetallen, zum Beispiel von der Zusammensetzung der Nebengesteine ab. So findet man in der Ostkounradlagerstätte, wo als Nebengesteine Granite auftreten, Kaliumjarosit; dagegen in der Stepnjaklagerstätte (Udarnikgrube), wo Granodiorite von Erzgängen durchsetzt werden, ist die Natriumvarietät von Jarosit festgestellt worden. Das Vorhandensein wasserlöslicher Natriumsalze in den quartären Ablagerungen auf oder neben den Erzkörpern (Gulschad) und ebenfalls starkes Übergewicht von Natrium gegenüber Kalium in Grundwässern (Maikain) förderte die Bildung von Natriumjarosit in den Oxydationszonen.

Bei der Steigerung des pH in den Lösungen der Oxydationszonen haben Jarosite keinen Bestand und unterziehen sich der Hydrolyse unter Bildung rötlicher Eisenoxyde, deren kristalline Phase dem Hämatit entspricht; später gehen diese Eisenoxyde in Limonit über.

Hypergene Minerale der freien Kieselsäure findet man in größeren oder kleineren Mengen in verschiedenen Lagerstätten. Sie sind durch Quarz, Chalzedon und Opal vertreten. Die Entstehung der Hauptmenge dieser Minerale ist mit der Verwitterung der Silikate zu verbinden. Teilweise bildet die Kieselsäure, die bei der Verwitterung in Lösung geht, Verbindungen mit Kupfer (Chrysokoll), Zink (Hemimorphit) oder sie dient zur Bildung der Tonminerale (Halloysit, Kaolinit, Montmorillonit, Nontronit, Medmontit, Zinnsit u. a. m.). Freie Kieselsäure wird aus den Lösungen in Form von Quarz, Chalzedon und Opal in das letzte Stadium der Entwicklung der Oxydationszonen ausgeschieden.

In einigen Lagerstätten, wo derbe, ganz aus Pyrit bestehende Erze verwittern, kommen bedeutende Anhäufungen von Opal vor; letzterer ist durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die silikatischen Nebengesteine entstanden. Solch ein Opal ist beispielsweise in den unteren Teilen der Oxydationszone der Maikainlagerstätte entdeckt worden. Desselben Ursprungs sind anscheinend die Opal-Jarositaggregate der Nikolaewskilagerstätte im Altai.

Tonminerale findet man in einigen Lagerstätten in großen Mengen, besonders an Stellen von tektonischen Störungen, wodurch die Versickerung der Lösungen erleichtert wird. Unter den Tonmineralien sind Halloysit und Montmorillonit die verbreitetsten. In der Kupferlagerstätte Koktas-Dshartas ist das Vorkommen von Halloysit, der etwa 15% CuO enthält, festgestellt worden. Halloysit mit dem Gehalt von 5% CuO ist früher in der Koliwanlagerstätte im Altai gefunden worden.

Bemerkenswert ist, daß in keiner Lagerstätte von Zentralkasachstan Allophan gefunden worden ist. In der UdSSR ist dieses Mineral bis heute nur in einigen jungen oder verjüngten Oxydationszonen bekannt, zum Beispiel, im Kaukasus (Archon), in Dshungar-Alatau (Tekeli), in den Regionen der Vereisung (Moskauer Gebiet, Jakutien), wo alte Verwitterungsprodukte abgetragen worden sind, und in jungen Verwitterungskrusten der Westukraine. Das Fehlen von Allophan in alten Oxydationszonen ist die Folge seiner Unbeständigkeit. Die Zersetzung von Allophan und Allophanoiden kann unter der Einwirkung von Lösungen stattfinden, die sich durch verschiedene pH-Werte unterscheiden; möglicherweise geht auch Tonerde in die Lösungen unter der Einwirkung kolloidaler gelöster Kieselsäure ein.

Allgemeine Bemerkungen über einige Besonderheiten der Oxydationszonen der Erzlagerstätten von Zentralkasachstan

Die gegenwärtigen Besonderheiten der Oxydationszonen der Erzlagerstätten von Zentralkasachstan sind hauptsächlich nach dem Abschluß der intensiven Denudationsvorgänge entstanden. Die Tiefe, die die niedersickernden Lösungen erreichten, hing vorwiegend von der Höhe des

Grundwasserspiegels ab. Es besteht kein Zweifel, daß das Niveau des Grundwasserspiegels infolge Klimawechsels sich änderte. Zur Zeit, wie schon früher erwähnt, befinden sich die unteren Grenzen der Oxydationszonen der einzelnen Lagerstätten meistens unter dem Grundwasserspiegel. Diese Tatsache kann man als einen Beweis dazu betrachten, daß während der Bildung der Oxydationszonen von Zentralkasachstan, wie wir sie heute vorfinden, das Klima trockener war als heutzutage. Die Hebung des Grundwasserspiegels, die möglicherweise nicht nur einmal stattgefunden hat, verursachte eigenartige „Versumpfungen“ der Oxydationszonen. Infolgedessen beobachtet man in einigen Lagerstätten die Abweichungen von der normalen Bildungsfolge der Minerale, beispielsweise die Ablagerung des basischen Kupfersulfats Brochantit und die des basischen Blei-Kupfersulfats Linarit nach der Bildung des basischen Kupferkarbonats Malachit (Berkara); dieselbe Erklärung gilt auch für die Bildung des basischen Kupferaluminiumsulfats Cyanotrichits (Berkara, Kounrad) nach dem Malachit. In den Oxydationszonen verschiedener Erzlagerstätten von Zentralkasachstan findet man eine Reihe von Mineralen, deren Bildung man mit einem trockenen Klima in Zusammenhang bringt. Die bekanntesten Minerale dieser Gruppe in den Lagerstätten von Zentralkasachstan sind Silberhalogenide, Atakamit, Bismoclit. Die Bildung dieser Minerale kann auch in der Gegenwart erfolgen, weil der Chlorgehalt in den Grundwässern sehr hoch ist. Einige Grundwässer von Zentralkasachstan stellen regelrechte Salzsole dar.

Ein typisches Mineral, das sich bei Wassermangel bildet, ist der Jarosit. Dieses Mineral ist, wie schon oben erwähnt wurde, für Oxydationszonen verschiedener Lagerstätten von Zentralkasachstan charakteristisch. In den Kieslagerstätten des Mittel- und Nordurals, wo die Entstehung der Oxydationszonen beim Vorhandensein großer Wassermengen vor sich gegangen war, gibt es keinen Jarosit. Angaben über die Verbreitung des Jarosits in anderen Ländern deuten darauf hin, daß in Gebieten feuchten Klimas die Bildung von Jarosit normalerweise nicht stattfindet. Es ist doch nötig in Betracht zu ziehen, daß mehr oder weniger aride Verhältnisse auch stellenweise in Gebieten großer Oberflächenfeuchtung vorhanden sein können; so zum Beispiel in Gebieten stark gegliederten Reliefs, wo der Wasserabfluß über die Versickerung vorherrscht (Archon, Agarak und andere Lagerstätten vom Kaukasus). Dasselbe kann man hinsichtlich der Fundorte, wo Pyritausscheidungen von schwerwasserdurchlässigen Tonen oder Tonschiefer eingeschlossen (Schweden, Dänemark usw.), feststellen. Bemerkenswert ist, daß es keine Angaben in der Literatur über das Vorhandensein großer Anhäufungen von Jarosit in einer Reihe europäischer Länder gibt, wo Oxydationszonen bei genügend feuchtem Klima entstanden waren.

Aus der Gruppe der Silikatminerale entstehen bei relativem Mangel an Wasser Nontronit und Montmorillonit. Das erste dieser Minerale wird bei Wasserüberfluß hydrolysiert unter Bildung freier Eisenoxyde. Dieser

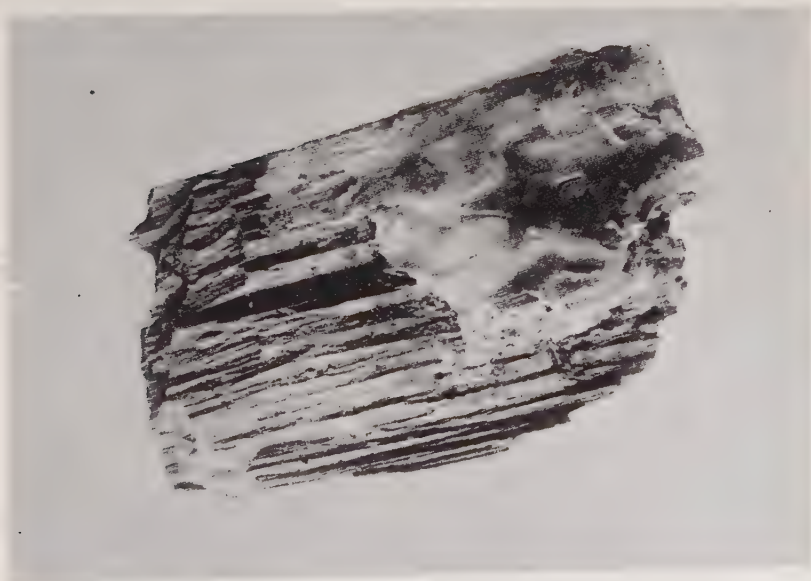
Vorgang wird in vielen Lagerstätten beobachtet. Montmorillonit entsteht dann, wenn keine intensive Auslaugung der für seine Bildung notwendigen Kationen vorstatten geht.

Das Vorhandensein obengenannter Minerale in den Oxydationszonen der Erzlagerstätten von Zentralkasachstan, manchmal in bedeutenden Mengen, bestätigt die Meinung, daß die Oxydationszonen von Zentralkasachstan bei relativ trockenem und heißem Klima entstanden waren. Das steht in Übereinstimmung mit der Verdrängung verschiedener Minerale der Oxydationszonen durch Opal und Chaledon, was besonders deutlich in den Lagerstätten von Kisil-Espe und Samombet in Erscheinung tritt. Auch die Pelitisierung der Gesteine ist für die Lagerstätte Wolfram-Sopki charakteristisch. Im Akmolinskgebiet sind pelikanitisierte Granite von Eozänsandsteinen überlagert, was auf hohes Alter der Pelikanitisierung deutet. Die Pelikanitisierung in Zentralkasachstan und in der Ukraine haben große Ähnlichkeit, aber in der Ukraine ist die Mächtigkeit der pelikanitisierten Gesteine unvergleichbar größer. Die Auflösung der Tonminerale, die durch Opal ersetzt worden sind, ging wahrscheinlich unter der Einwirkung der Alkalilösungen vorstatten. Die dazu nötige Konzentration konnte bei relativ trockenem Klima zustande kommen. Das Vorhandensein von hypergenem Baryt (Taf. VII, Abb. 14) in einzelnen Lagerstätten (Maikain, Kounrad) kann man auch mit trockenem und heißem Klima in Verbindung bringen, da hoher Chlorgehalt im Gewässer die Lösung des Bariumsulfats begünstigt. Andauerndes Bestehen der Oxydationszonen bei Erhaltung stabilen Reliefs der Lagerstätten von Zentralkasachstan und deren Besonderheiten zeigen folgende Tatsachen:

1. Das Vorhandensein scharf ausgeprägter Zone der sekundären Sulfidanreicherung in der Kounradkupferlagerstätte.
2. Intensive Auslaugung von Molybdän in Ostkounrad und in anderen Molybdänlagerstätten.
3. Die Bildung der großen Anhäufungen von sekundärem (hypergenem) Gold in der Maikainlagerstätte.
4. Intensive Verwitterung von Wolframit in Ausbissen der Erzkörper einer Reihe der Wolframlagerstätten.
5. Die Anhäufung bedeutender Mengen hypergener fluorhaltiger Minerale (Creedit, Gearsutit) in einer Reihe der Lagerstätten.
6. Relativ hoher Gehalt in den Erzen der Oxydationszonen späterer Minerale, deren Entstehung ist die Folge der Neuzufuhr von Elementen aus Nebengesteinen, beispielsweise des Phosphors (Ehlit, Pyromorphit), Vanadiums (Descloizit, Vanadinit), Molybdäns (Wulfenit in Bleizinklagerstätten), Siliziums (Chrysokolle, Zinallsit u. a.).



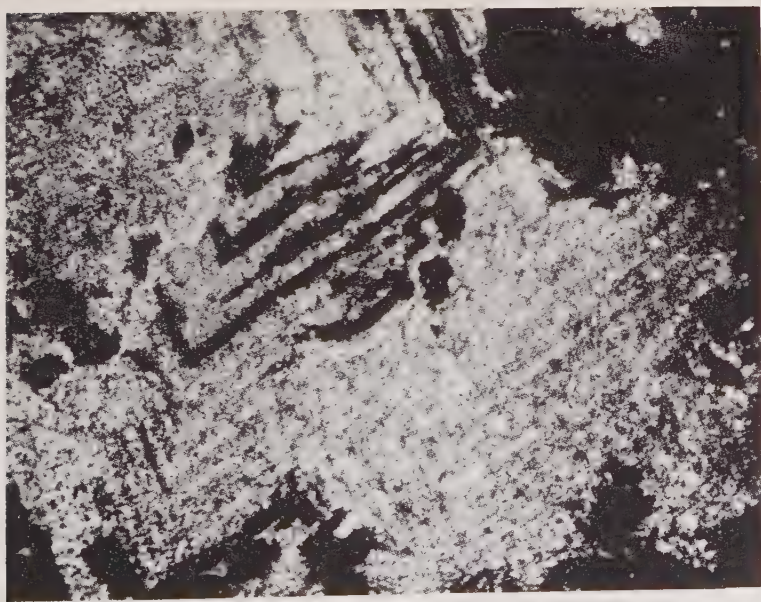
1



2



3



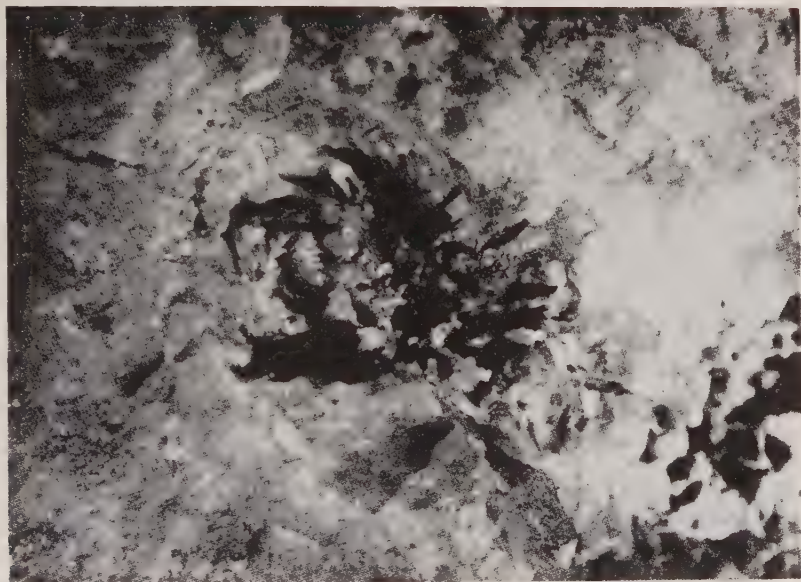
4



5



6



7



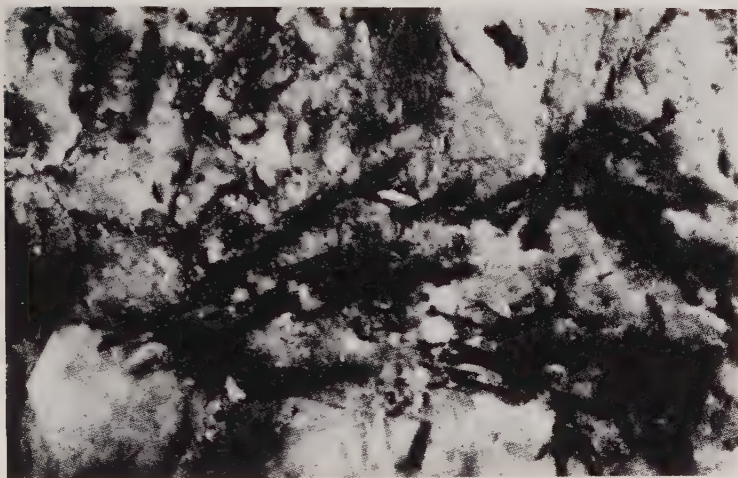
8



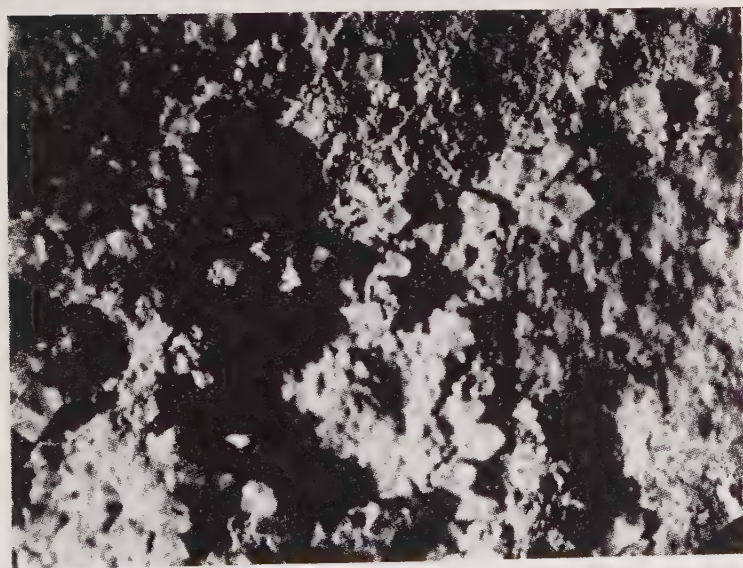
9



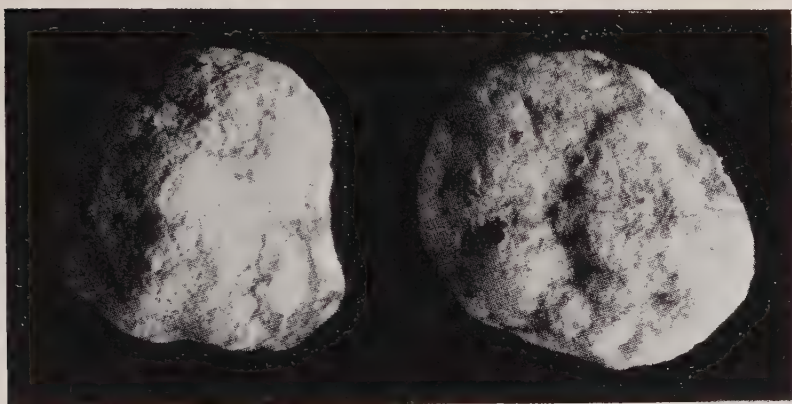
10



11



12



13



14

Literatur

1. Burges, J. A.: The halogen salts of silver and associated minerals at Tonopah, Nevada. *Econ. Geol.*, **6**, 13—21, 1901.
2. Esquevin, J.: Synthèse de la berthiérine zincifère. *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, **242**, 2967—2969, 1956.
3. Gannet, R. W.: Enrichment of tungsten ores. *Econ. Geol.*, **14**, 68—78, 1919.
4. Mösta, F.: Über das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Iodverbindungen des Silbers in der Natur. Marburg, 1869.
5. Posnjak, E., und Tunnel, G.: The system cupric oxide — sulphur trioxide — water. *Amer. Journ. Sci.*, **18**, 1—34, 1929.
6. Tschuchrow, F. W.: Über die Zinktone von der Akdshallagerstätte in Zentralkasachstan. Die Verwitterungskruste, Bd. 2, 107—123, Moskau, Akademie der Wissenschaften (russisch).

Anschrift des Verfassers: Prof. F. W. Tschuchrow, Akademie der Wissenschaften, Institut „JGEM“, Moskau, UdSSR.

Tafelerklärungen

Tafel I

- Abb. 1. Hypergene Ausscheidungen des Goldes (weiß) auf dem nierenförmigen Hydrogoethit (Limonit). Natürl. Größe.
- Abb. 2. Herrengrunditkruste auf dem Grubenholz aus der Uspenskilagerstätte. $\frac{3}{4}$ natürl. Größe.

Tafel II

- Abb. 3. Herrengrunditaggregat aus der Uspenskigrube unter dem Mikroskop. $\times 140$.
- Abb. 4. Relikte von Cuprit in der Masse von Malachit, der ein Umbildungsprodukt von Cuprit darstellt. $\times 150$.

Tafel III

- Abb. 5. Brochantit (feinkörniges Aggregat), der an Stelle von Malachit (radialstrahlige Ausscheidungen) in der Kounradlagerstätte gebildet ist. $\times 90$.
- Abb. 6. Quarzaggregate, die nach dem Malachit entstanden sind, aus der Lagerstätte von Kasanaus. $\times 45$.

Tafel IV

- Abb. 7. Auslaugungshohlräume von Molybdänit in Quarz der Ostkounradlagerstätte. $\times 2$.
- Abb. 8. Auslaugungshohlräume von Pyrit in Quarz der Ostkounradlagerstätte. Natürl. Größe.

Tafel V

- Abb. 9. Powellit, der an Stelle von Molybdit entstanden ist. $\times 190$.
- Abb. 10. Kavernöser Hydrogoethit (Limonit) aus der Lagerstätte Wolfram-Sopki, der bei der Verwitterung von Wolframit entstanden ist. Natürl. Größe.

Tafel VI

- Abb. 11. Die Hohlräume, die an der Stelle der Wolframitausscheidungen in der Lagerstätte Wolfram-Sopki entstanden sind. Natürl. Größe.
- Abb. 12. Würfelchen von Fluorit auf dem Laxmannit aus der Kisil-Espelagerstätte. $\times 10$.

Tafel VII

- Abb. 13. Creeditkonkretionen von der Kairaktilagerstätte. Natürl. Größe.
- Abb. 14. Barytkristall auf dem Hydrogoethit (Limonit) aus der Maikainlagerstätte. $\times 3$.

Die 8. Meteoritenkonferenz der Akad. d. Wiss. d. UdSSR

Von **E. L. Krinow**, Moskau

Vom 3.—5. Juni 1958 fand in Moskau die 8. Meteoritenkonferenz statt; sie wurde vom Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR durchgeführt. An der Konferenz nahmen Vertreter der republikanischen und regionalen Komitees und Kommissionen der Meteoritenkunde teil (Akademie der Wiss. der Ukrainischen SSR, der Estnischen SSR, der Tschschiskanischen SSR, der Kasachstanischen SSR und der Uralischen Abteilung der Allunionsmineralogischen Gesellschaft), aber auch Gelehrte aus vielen wissenschaftlichen Forschungsanstalten der SU; unter ihnen vom Institut für Geochemie und analytische Chemie der Akad. d. Wiss. der UdSSR, vom Radioinstitut der Akad. d. Wiss. der UdSSR, vom Laboratorium für vorkambrische Geologie der Akad. d. Wiss. d. UdSSR in Leningrad, der Universität Saratow, des Leningrader Bergmuseums, des Odessaer astronomischen Observatoriums u. a., die auf dem Gebiet der Meteoritenkunde arbeiten. An der Konferenz nahmen auch ausländische Gäste teil: aus der DDR der Direktor des Mineralogischen Instituts der Jenaer Universität Prof. Dr. F. Heide und Dozent des Astrophysikalischen Instituts dieser Universität Dr. I. Hoppe, aus Bulgarien das korrespondierende Mitglied der Bulgarischen Akad. d. Wiss. N. Bonneff und seine Assistentin M. Popowa, aus Polen der Mitarbeiter der Polnischen Akad. d. Wiss. Adjunkt E. Pokrzywnicki und aus Rumänien der Astronom des Bukarester astronomischen Observatoriums Prof. C. Popovici. Insgesamt waren auf der Konferenz 80 Wissenschaftler versammelt und man hörte 33 Vorträge aus verschiedenen Fragenkomplexen der Meteoritenkunde. Außerdem wurden eine Reihe von Mitteilungen über Arbeiten in der Meteoritenkunde gemacht, die in verschiedenen wissenschaftlichen Einrichtungen der SU und in einigen Ländern durchgeführt wurden.

Die Konferenz wurde mit dem traditionellen Vortrag von W. G. Fesenkow: „Über die Erfolge der Meteoritenkunde“ eröffnet. Der Vortragende richtete seine besondere Aufmerksamkeit auf die Darlegung der wichtigen Resultate auf dem Gebiet der Erforschung der stofflichen Zusammensetzung, der Struktur und der physikalischen Eigenschaften der Meteoriten. Er sagte, daß die gleichartigen Untersuchungen ein wichtiges Tatsachenmaterial geschaffen haben, auf das man die Auf-

merksamkeit bei der Betrachtung der Entstehungsprobleme der meteoritischen Materie richten müsse. Die Meteoritenkunde besitzt in ihrem gegenwärtigen Entwicklungsstadium nicht nur zur Kosmogonie ein bestimmtes Verhältnis, sondern beginnt auch Fakten in bezug auf die Geschichte des Sonnensystems zu liefern.

Bemerkenswerterweise fiel die Konferenz mit dem 50. Jahrestag des Falles des Tungusker Meteoriten zusammen, der am 30. Juni 1908 erfolgte. In diesem Zusammenhang waren auf der Konferenz eine Reihe von Vorträgen zu hören, die sich mit dem Tungusker Meteoriten befaßten. Als erstes wurde über „die Ergebnisse der Untersuchungen des Tungusker Meteoritenfalles“ referiert, in dem der Vortragende E. L. K r i n o w eine kurze Übersicht über die wesentlichen Untersuchungsergebnisse der Fallerscheinungen dieses bedeutenden Meteoriten gab (vgl. dazu „Chemie der Erde“, Bd. 19, H. 3, 207—229, 1958).

Der Vortragende lenkte die Aufmerksamkeit des Auditoriums auf jenen Umstand, daß der Tungusker Meteorit, wie auch im allgemeinen alle Meteoriten, schon während der Bewegung in der Erdatmosphäre zertrümmert wurde und folglich als Meteoritenregen niederfiel. Daher schloß er, daß gleich mit der Explosion die allergrößten Massen (eine oder mehrere Massen) dementsprechend bei ihrem Aufschlag auf dem Boden kleine individuelle Exemplare mit einem Gewicht von einigen Gramm bis zu einigen Hunderten und ebenso einigen tausend Kilogramm sein können. Diese Exemplare müssen sich zerstreuen im rückwärtigen Teil der Streuungsellipse, d. h. südöstlich vom zentralen Teil des gefällten Waldgebietes, den man als den „Südlichen Sumpf“ bezeichnet. Deshalb ist es nicht unmöglich, in dem genannten Gebiet individuelle Exemplare des Meteoritenregens bei einer gründlichen Organisation ihrer Suche zu entdecken. Der Vortragende führte weiterhin aus, daß mit dem Tag der Eröffnung der Konferenz aus Moskau eine neue Expedition in das Gebiet des Tungusker Meteoriten geschickt wurde, die vom Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR organisiert wurde. Die besondere Aufgabe der Expedition ist es, unter der Führung des Geochemikers K. P. F l o r e n s k i, aus dem Boden für die weiteren Untersuchungen das pulverisierte Meteoritenmaterial zu sammeln und auch das Fallgebiet des Meteoriten zu untersuchen.

K. P. S t a n j u k o w i t s c h sagte in seinem Vortrag „Neue Ergebnisse über die Explosionserscheinungen bei dem Fall von Meteoriten“, daß die gegenwärtigen Ergebnisse über die Explosionserscheinungen es gestatten, aufs neue die Umstände, die im Gebiet des Tungusker Meteoritenfalles beobachtet wurden, zu klären. Bei dem Fall des Meteoriten auf die Erde mit annähernd kosmischer Geschwindigkeit bildete sich ein kompliziertes System von Luftdruckwellen. Mit den ballistischen Kopfdruckwellen treten die sphärischen Explosionswellen in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung erzeugt auch im Idealfall (die Erde mit ideal glatter Oberfläche) eine Reihe Reflexionsdruckwellen, was zu

einem mächtigen akustischen Effekt führt. Wenn die Geschwindigkeit des großen Meteoriten bei der Annäherung an die Erdoberfläche 5 bis 10 km/sec beträgt und die Höhe der Bahn 5—10 km nicht überschreitet, so entsteht eine ballistische Druckwelle, die auf der Erdoberfläche sichtbare Zerstörungen hervorruft; Glas wird zerschlagen, Dächer oder Wände von Gebäuden werden beschädigt, Wald wird gefällt u. a. Man muß das Gebiet messen, in dem der Wald durch den Tungusker Meteoriten gefällt wurde und kann so auch über die Wirkung der ballistischen Kopfwelle Aussagen machen. Wenn der Neigungswinkel der Bahn des Tungusker Meteoriten sehr klein war, konnte der Impuls der ballistischen Welle sehr groß sein. Auf sie konnte fast die ganze Energie des bewegten Meteoriten verausgabt werden, während der Meteorit selbst in nicht großer Höhe gebremst wurde und bei seinem Fall keine Explosionserscheinungen hervorrief. Bei der Einwirkung der ballistischen Welle auf die Bäume konnten diese so auf beide Seiten der Bahn unter verschiedenen Winkeln zu ihrer Projektion auf die Erdoberfläche fallen, daß sie auch den Berggipfeln entgegenfielen. Die „Explosionstätigkeit“ kann also nur durch die ballistische Welle erzeugt werden. Der Meteorit kann in einer zersplitterten Form nördlich von dem vermuteten Fallort niedergegangen sein, obwohl die entdeckten zerstäubten Teilchen von ihm auf einem bedeutend großen Gebiet längs der Projektion der Spur im Gebiet des umgefällten Waldes niedergegangen sind.

A. A. J a w n e l berichtete in einem Vortrag: „Das meteoritische Material auf dem Fallort des Tungusker Meteoriten“, daß bei der Untersuchung der Bodenproben, gesammelt von L. A. Kulik im Jahre 1929/30 während seiner Expedition in das Fallgebiet des Tungusker Meteoriten, metallische Splitter entdeckt wurden, von silberweißer Farbe und teilweise unregelmäßigen Formen. Nach den Ergebnissen der Spektralanalyse bestehen die Teilchen aus Eisen mit Beimengungen von 7% Ni, 0,7% Co und 0,01% Ge. Außerdem wurden 109 Kügelchen von 30—50 μ Durchmesser mit offensichtlich magnetischen Eigenschaften gefunden.

A. O. A a l o e führte in seinem Vortrag: „Die Krater von Ilumetsa der Estnischen SSR“ die Resultate der Erforschung der kraterähnlichen Gebilde im Südosten Esthlands neben dem Haltepunkt Ilumetsa, die im Jahre 1938 von A. C. L u c h a entdeckt wurden, vor. Der größte Krater stellt eine kreisförmige Vertiefung mit einem Durchmesser von 80 m und einer Tiefe von 12 m dar. Der Durchmesser des anderen Kraters beträgt 50 m und hat eine Tiefe von 5,4 m. Die Krater wurden im Quartär mit einer Unterlage von mitteldevonischen Schichten gebildet. Sie sind augenscheinlich Explosionskrater und offensichtlich meteoritischen Ursprungs.

B. J. L e w i n sagte in einem Vortrag: „Die künstlichen Sputniks der Erde und die meteorischen Körper“, die Hülle des künstlichen Sputniks mit der Dicke von einigen Millimetern kann von Teilchen durch-

geschlagen werden, die größer als 0,2 mm sind, teils teleskopischer, teils gewöhnlicher Meteoriten. Eine große Gefahr stellen die kleinsten Teilchen dar, die noch befähigt sind, die Hülle zu durchschlagen. Ihre Zahl wächst schnell mit der Verkleinerung der Durchmesser der Teilchen. Die mittlere Zeitspanne zwischen den durchschlagenden Teilchen wird von einigen Jahren bis auf einige Zehnerjahre geschätzt (auf 1 qm). Die Aufschläge der ganz kleinen Teilchen mit einem ungefähren Durchmesser von 1μ und mit einer Masse von der Größenordnung von 10^{-12} g sind sehr häufig (ungefähr ein Aufschlag in der Sekunde auf 1 qm). Sie können die Gläser optischer Geräte trüben, aber nur langsam die Oberfläche der Hülle zerstören.

In seinem zweiten Vortrag, „Zodiakallicht als ein Produkt der Zertrümmerung der Asteroide“, legte W. G. F e s e n k o w die Ergebnisse der Überarbeitung der Beobachtung des Zodiakallichtes dar, die er während seiner Expedition in Ägypten im Herbst 1957 ausführte. An Hand der wichtigsten erhaltenen Ergebnisse kam F e s e n k o w zu der Schlußfolgerung, daß durch den zwischenplanetaren Raum eine Wechselbeziehung zwischen Sonne und Erde besteht, die hauptsächlich durch staubförmige Teilchen und in ganz geringfügigem Maße durch gasförmige Komponenten hergestellt wird.

In seinem Vortrag „Über die Entstehung der Meteoriten“ bemerkte B. J. L e w i n die jetzt allgemeingültige Auffassung, daß die Meteoriten Bruchstücke einiger „asteroidischer“ Körper seien und stellte die Bildungsbedingungen der Chondren und Chondrite fest (vgl. dazu Chemie der Erde, Bd. 19, H. 3, 286—295, 1958).

N. B o n e f f legte in seinem Vortrag „Über die Entstehung der Asteroide und Meteoriten“ seinen Gesichtspunkt über die Möglichkeit der Explosion eines Planeten dar, der sich in weiter Vergangenheit um die Sonne zwischen den Bahnen des Mars und des Jupiters bewegte. Der Autor folgerte in seinen Mitteilungen, daß eine Explosion nur bei Bedingungen zustande kommen kann, wenn die Masse der Sonne irgendwann bedeutend größer als jetzt war. Jedoch diese Frage bleibt einstweilen offen.

I. A. S o t i k o w und E. W. K u d r j a w z e w teilten in ihrem Vortrag, „Die experimentellen Untersuchungen des Schmelzens von Körpern im Ultraschallfluß“, die Ergebnisse der von ihnen durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Ausschmelzungen von Körpern im heißen Ultraschallfluß mit. Sicher ist, daß infolge der Druckwelle die allergrößte Schmelzintensität an einer Stelle auf dem vorderen abgestumpften Teil des Körpers besteht. Bei dem ursprünglich zugespitzten Kegel beginnt die Abschmelzung an der Spitze, die abgestumpft wird. Die Form der abgestumpften Oberfläche hängt von dem Parameter ab, der charakterisiert wird durch die Umströmung und den Wärmeaustausch. Die Form besitzt die Gestalt eines sphärischen abgestumpften Kegels von kleinen Kegelwinkeln zu den apekalen Kegelwinkeln der Oberfläche

der orientierten Meteoriten. Bei dem Schmelzen der Körper wurden (erstmalig in Laboratoriumsverhältnissen) die typischen Rhegmaglypten erhalten, die man an den Meteoriten beobachtet.

G. G. Worobjew führte in seinem Vortrag „Die Mikroelemente und das Problem der Entstehung der Tektite“ seine Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Tektite an sechs Beispielen der Indochinesischen und zehn Beispielen der Moldawite vor. Durch den Vortragenden wurden Schwankungen in der Zusammensetzung der einzelnen Gruppen festgestellt (die Moldawite, die nördlichen und südlichen Indochinite), darauf auch innerhalb jeder Gruppe und endlich in jedem einzelnen Teilchen von ein und derselben Probe. Nach der Menge der Hauptkomponenten Si, Al, Fe und Ca, und auch Ba, Sr und Ga, kann man die Tektite zu den typisch sauren Gesteinen rechnen. Jedoch die Zunahme des Gehaltes an Co, V, Ni und Cr, die Abnahme des Gehaltes an Na und Be und teilweise auch des Zr deuten auf den intensiven Einfluß der basischen Phase hin und rücken die Tektite den ultrabasischen Gesteinen und Meteoriten näher. Das Verhältnis zwischen einigen Elementen spricht auch zugunsten der basischen Entstehung der Tektite. In den Indochiniten entdeckte der Autor Kügelchen mit einem Durchmesser von einem Zehntel bis zu $10\ \mu$ und mehr. In der Zusammenfassung sagte der Vortragende, daß die entdeckten Gesetzmäßigkeiten der Zusammensetzung der Tektite nicht ganz den Hypothesen einer kosmischen Herkunft der Tektite widerspricht, die eine Differenziation der kosmischen Materie voraussetzen, aber auch nicht der Hypothese der Meteoritenkrater von Spencer. Die irdische Entstehung der Tektite kann nicht zugegeben werden, solange die Geologen und Geochemiker nicht genügend begründete Annahmen über die Bildungsprozesse der Tektite unter irdischen Bedingungen gebracht haben.

E. Pokrzywnicki führte in seinem Vortrag „Über das spezifische Gewicht der Meteoriten“ aus, daß er die Werte für die spezifischen Gewichte der Meteoriten aus der Literatur benutzte und so die Bestimmung der spezifischen Gewichte von 629 Meteoriten sammelte, davon 352 Stein- und 34 Eisenstein- und 243 Eisenmeteoriten. Die maximale Dichte der Meteoriten vom Typus der Chondrite liegt zwischen 3,4 und 3,8. Das spezifische Gewicht der Eisensteinmeteorite ist begrenzt von 4,21 bis 5,85, wobei ein klar ausgesprochenes Maximum fehlt. Ein scharfes Maximum wurde bei den Eisenmeteoriten beobachtet, wobei die Werte des spezifischen Gewichtes 7,8 bis 7,9 entsprechen. Der Vortragende sagte, daß er keinen mittleren Wert des spezifischen Gewichts für jede einzelne Klasse der Meteoriten erhielt. Jedoch richtete er die Aufmerksamkeit auf das Vorhandensein einer klar ausgeprägten Unterbrechung zwischen den spezifischen Gewichten der Steinmeteoriten einerseits und der Steineisenmeteoriten andererseits und wiederum zwischen diesen und den Eisenmeteoriten. Der Vortragende besprach die Möglichkeit, daß

die erwähnten Unterbrechungen die Schichtstruktur der ursprünglichen Planeten widerspiegeln, aus denen die Meteoriten entstanden sind.

M. I. D j a k o n o w a und W. J. C h a r i t o n o w a teilten in ihrem Vortrag, „Ergebnisse der chemischen Analyse einiger Steinmeteoriten“, die Werte der chemischen Zusammensetzung von den folgenden neun Chondriten mit: Schowtnewi Chutor, Sawetnoe, Krimka, Mordwinowka, Nikolskoe, Orlowka, Ochansk, Petropawlowka, Sewrjukowo. Nach dem Gehalt des Gesamteisens der Menge des metallischen Eisens und der Konzentration des Nickels in dem Metall, aber auch des FeO in den Silikaten lassen die untersuchten Meteoriten in zwei Gruppen teilen.

K. N. A l e k s e e w a gab in ihrem Vortrag, „Die physikalischen Eigenschaften der Steinmeteoriten“, die neuen Werte über die physikalischen Eigenschaften der Steinmeteoriten bekannt, und zwar: spezifisches Gewicht, die Wärmekapazität, Schmelztemperatur, Porosität, magnetische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit und elastische Eigenschaften.

C. P o p o w i c i machte eine Mitteilung über die von ihm durchgeführte Bestimmung der Höhe des zweiten künstlichen Sputniks bei seinem Flug über Rumänien vor seinem Absturz. Die von dem Vortragenden verwendete Methode der Berechnung ist von Interesse für die Verwendung zur Bestimmung der atmosphärischen Bahn der Boliden.

A. A. J a w n e l, I. B. B o r o w s k i, N. P. I l i n und I. A. M a r t s c h u k o w a gaben in ihrem Vortrag, „Die Bestimmung der Zusammensetzung der Phase des meteoritischen Eisens nach der Methode der örtlichen Röntgenspektralanalyse“, die von ihnen erhaltenen Untersuchungsergebnisse des Eisenmeteoriten von Tschebankol (sehr grober Oktaedrit) bekannt. Mit Hilfe der Röntgenspektralanalyse von Mikrovolumen wurde die Bestimmung von Eisen, Nickel und Kobalt der Kamazitbalken und Tänäitstreifen durchgeführt. Im Ergebnis wurde ein scharfer Sprung im Gehalt von Fe, Ni und Co an der Grenze der erwähnten Phase festgestellt, wobei eine Veränderung des Gehaltes an Hauptkomponenten in den einzelnen Phasen mit Entfernung von der Grenze der Phasen beobachtet wurde. Der Gehalt des Ni an der Grenze der Phase ist im Kamazit = 6,4% und im Tänäit = 42%. Die Konzentration des Ni im feinkörnigen Plessit, der sich im Inneren der Tänäitstreifen befindet, beträgt 20%. Aus den hauptsächlichlichen Resultaten machen die Autoren eine Aussage darüber, daß der untersuchte Meteorit nicht durch eine starke Erwärmung mit nachfolgender schneller Abkühlung umschlug. Die Legierung ging nicht völlig in einen Gleichgewichtszustand über, ungeachtet einer langsameren Abkühlung. Plessit wird in Meteoriten verhältnismäßig spät gebildet, weil die Umwandlung des Tänäits in Kamazit offensichtlich bei niederen Temperaturen vor sich geht.

G. P. W d o w i k i n sagte in seinem Vortrag, „Vorläufige Ergebnisse der Lumineszenz-bitumenologischen Untersuchung an vier kohligten Chondriten“, das als Ergebnis der Extraktion folgende Mengen des Bi-

tumengehalts in kohligen Chondriten erhalten wurden (in Gewichts-%): Der Meteorit von Grosnaja = 0,014; Staroe Boriskino = 0,039; Migei = 0,048 und Cold Bokkeveld = 0,030. Die Menge und Beschaffenheit der charakteristischen Bitumen ist verschieden, was zu sagen gestattet, daß sich die Bildungsverhältnisse des Bitumen in den kohligen Chondriten augenscheinlich unterscheiden. Der Vortragende bemerkte, daß die Methodik der kalten Extraktion ohne irgendeinen beliebigen Temperatureinfluß angewandt wurde.

I. E. Starik und M. M. Schatz berichteten in dem Vortrag „Neue Ergebnisse bei der Bestimmung des Urans in Meteoriten und in irdischen Olivinen“, daß für die Feststellung der Uranverteilung in der Masse der Eisenmeteoriten von den Vortragenden Einschlüsse von Schreibersit, Troilit und Silikaten analysiert wurden. Die Konzentration des Urans ist in Eisen- wie auch in Steinmeteoriten $1 \cdot 10^{-7}$ g/g, während die Konzentration des Urans im Troilit ($2 \cdot 10^{-8}$ g/g) und im Schreibersit ($1 \cdot 10^{-8}$ g/g) bedeutend von seinem Gehalt der Proben der Eisenmeteoriten abweicht, die aus dem zentralen Teil des Stückes entnommen wurde. Sie fallen ungefähr mit dem Urangehalt an den Oberflächenteilen des Meteoriten zusammen. Die Verbreitung des Urans im Olivin irdischer Entstehung ist wie die in den Steinmeteoriten, insbesondere in dem Achondrit Staroe Pesjanoe zu $1,8 \cdot 10^{-7}$ g/g. Bei den durchgeführten Kontrollversuchen erhielten die Autoren die Bestätigung der Richtigkeit ihrer Bestimmung des Urangehaltes in Steinmeteoriten, die im Jahre 1956 ausgeführt wurden. Die Autoren stellten auch fest, daß bei der Bestimmung des Urans in Eisenmeteoriten eine wichtige Rolle offensichtlich auch die Probenwahl und der Gehalt der in den Proben enthaltenen verschiedenen Einschlüsse spielen.

I. E. Starik, E. W. Sobotowitsch und M. M. Schatz sagten in dem Vortrag „Die Bestimmung des Alters der Meteoriten nach der Bleimethode“, daß vier Stein- und zwei Eisenmeteoriten von ihnen zur Analyse verwendet wurden. Das Uran wurde nach den üblichen chemischen Methoden bestimmt; das Blei nach einer von den Vortragenden ausgearbeiteten dokimastischen Methode bestimmt. Das Alter wurde aus dem Verhältnis: $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$, $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$ und $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ berechnet. Eine Korrektur der Erstwerte des Bleies wurde in die Isotopenzusammensetzung des Bleis, welches aus den Eisenmeteoriten abgeschieden wurde, vorgenommen. Die Verhältnisse 207/204 und 206/204 passen gut zu den Altersangaben, die mit 4,5 Milliarden Jahren errechnet wurden.

E. S. Burkser, F. I. Kotlowskaja und B. B. Saidis gaben in dem Vortrag „Das Alter einiger Steinmeteoriten“ die Ergebnisse der Bestimmung des absoluten Alters folgender Steinmeteoriten nach der Argonmethode bekannt: Krimka, Elenowka und Swonkowoe. Für das Alter erhielten sie entsprechende Werte: $3,84 \cdot 10^9$ Jahre, $4,19 \cdot 10^9$ und $4,04 \cdot 10^9$ Jahre. Nach der Heliummethode (aus dem Gehalt He, U, Th) ergaben sich entsprechende Werte: $0,52 \cdot 10^9$; $0,28 \cdot 10^9$; $0,35 \cdot 10^9$ Jahre.

Das kleinere Alter, das die Autoren nach der Heliummethode erhielten, erklärt sich aus dem Heliumverlust der Meteoriten, aber auch aus dem Einfluß der kosmischen Strahlen.

A. P. Vinogradov und E. I. Donzowa sagten in ihrem Vortrag, „Die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs der Meteoriten“, daß die von ihnen neu ausgearbeitete Methode zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs aus den Meteoriten ohne eine Isotopenfraktionierung begründet ist auf der hochtemperierten Reduktion der Meteoriten durch Kohle mit nachfolgender Isotopenanalyse des Sauerstoffs, der im Kohlenoxyd enthalten ist. Mit Hilfe dieser Methode konnten die Autoren die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs der Meteoriten verschiedener Klassen bestimmen: Pallasite und bestimmte Chondrite und Achondrite, wobei die letzteren gegliedert wurden in feldspatfreie (Bustite, Chladnite und Ureilite) und feldspatführende (Eukrite und Howardite).

A. P. Vinogradov sagte in seinem Vortrag: „Die Isotopenzusammensetzung des Schwefels der Meteoriten“, daß bei der neuen Untersuchung der Isotopenzusammensetzung des Schwefels das Verhältnis S^{32}/S^{34} bestimmt wurde und daß dieses Verhältnis identisch für alle untersuchten Meteoritenklassen ist. Die Isotopenzusammensetzung des Schwefels ist im allgemeinen verschieden von der Isotopenzusammensetzung des Schwefels in irdischen Gesteinen. Den Meteoriten am nächsten steht die Isotopenzusammensetzung des Schwefels in den ultrabasischen Gesteinen.

In dem Vortrag „Über das Argon in Meteoriten“ sagten die Vortragenden A. P. Vinogradov, K. G. Knorre und I. K. Sadoroschni, daß die Isotopenzusammensetzung des Argons verschiedener Meteoriten sehr ähnlich ist. Das Verhältnis zwischen den Isotopen des Argons in verschiedenen Meteoriten ist im starken Maße abhängig von dem Charakter der Korrektur an dem radiogenen Argon, Luftargon und anderem. Die Entstehung der Isotopen des Argons wird in dem Meteoriten aus den gegenwärtigen Auffassungen befriedigend erklärt. Jedoch die Unversehrtheit alles Argons ist offensichtlich nicht gleich und hängt von der Geschichte der Meteoriten ab.

E. K. Gerling und L. K. Lewski sprachen über „Die Produkte der kosmischen Strahlung in dem Meteoriten von Sichote Alin“. Sie trugen die Werte über den Gehalt und die Isotopenzusammensetzung inerte Gase, die in dem Eisenmeteoriten von Sichote Alin gefunden wurden, vor. Die gefundenen Isotope erwiesen sich als Produkte der Reaktion der kosmischen Strahlung mit den Kernen des Eisens. Die Untersuchung wurde ausgeführt an Material, das von verschiedener Tiefe der Probe mit einer durchschnittlichen Länge von 24 cm genommen wurde. In den Untersuchungsergebnissen wurde eine Veränderung im Isotopengehalt inerte Gase in Abhängigkeit von der Tiefe nicht entdeckt. Entdeckt wurde aber eine bedeutende Vergrößerung des Gehaltes kosmogener Isotopen in einzelnen Teilchen in Abhängigkeit von der Tiefe der

Probe. Jedoch in diesen Teilchen wurde auch eine relative Vergrößerung der Troilit- und Schreibersiteinschlüsse bemerkt. Es ist ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Gehalt an Schwefel und Phosphor einerseits und dem Gehalt an kosmogenen Produkten andererseits festgestellt worden. Aus der Neigung der Geraden zeigt sich die Abhängigkeit der Ausgangsprodukte der Reaktion von der Abscherung der Ladung der mittleren Energie der kosmischen Teilchen mit ungefähr 2000 MeV. Diese Größe stimmt zur Zeit mit der Größe der mittleren Energie der kosmischen Teilchen in der Umgebung der Erde überein.

L. G. Kwascha hielt den Vortrag „Achondrite und ihre Vektordiagramme der chemischen Zusammensetzung“. Sie gab eine allgemeine Charakteristik der Achondrite. Sie bemerkte weiter die physiographischen Besonderheiten in einzelnen Achondriten (vgl. dazu Chemie der Erde, Bd. 19, H. 3, 249—274, 1958).

In dem Vortrag S. P. Rodionowa, „Die mineralogisch-petrographische Charakteristik des Meteoriten von Swonkowoe“, wurden die Ergebnisse der mineralogisch-petrographischen Untersuchungen des Steinmeteoriten von Swonkowoe mitgeteilt. Dieser Meteorit ist ein typischer Chondrit.

E. Pokrzywnicki gab die Geschichte des Steinmeteoriten Saboriza bekannt. Er fiel am 2. April 1818 in der Nähe des Dorfes Saboriza, im heutigen Baranowskischen Rayon, im Schitomirskischen Gebiet. Die Geschichte des Meteoriten wurde von dem Vortragenden aus literarischen Quellen aufgespürt.

W. I. Bgadow und J. W. Tschernjajew hielten einen Vortrag „Über metecritischen Staub in Bodenproben“. Sie berichteten über die von ihnen entdeckten Kügelchen meteorischen Staubes, die sie aus dem Boden des Fallgebietes des Sichote-Alin Meteoriten sammelten. Die Kügelchen wurden auf einer Entfernung von mehr als 200 km südlich vom Ort des Niedergangs gefunden und zwar in den Bodenproben des sutschanskischen Steinkohlenbeckens.

I. A. Judin berichtete in seinem Vortrag „Über den Fund meteoritischen Staubes im Fallgebiet des Meteoriten von Kunaschak“ über die von ihm in Bodenproben des Niedergangsgebietes des obengenannten Meteoriten entdeckten Kügelchen, deren Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der Schmelzrinde der Chondrite übereinstimmt. Der Durchmesser der Kügelchen beträgt einige hundertstel Millimeter.

W. G. Gniliowski redete in seinem Vortrag „Über den Fund eines zweiten Exemplares des Steinmeteoriten von Manytsch“ über die Fundumstände und über die morphologischen Besonderheiten des zweiten Exemplares des Meteoriten von Manytsch. Der Meteorit fiel am 21. 10. 1951 im Stawropolskischen Gebiet. Sofort nach dem Fall wurde ein Einzel-exemplar mit einem Gewicht von 1860 g gefunden. Das zweite Exemplar, über welches der Vortragende berichtete, wog 1695 g und wurde im folgenden Jahr, d. h. im Sommer 1952, gefunden. Jedoch erst im Jahre

1955 wurde es der Lehrerin der Mittelschule übergeben. Sie gab es im Jahre 1957 an das Stawropolskische Museum. Danach wurde dieses Exemplar zu wissenschaftlichen Untersuchungen verwandt.

Zuletzt war auf der Konferenz noch der Vortrag T. N. O w t s c h i n - n i k o w a zu hören, „Die lehrreiche Exposition der Meteoritenkunde im Museum für Erdkunde der staatlichen Moskauer Universität“. Die Vortragende berichtete über ihre Versuche, Meteoriten zu zeigen und einführende systematische Besprechungen mit den Studenten der Universität zu führen.

Danach hörte man noch eine Reihe Mitteilungen über Arbeiten aus dem Gebiet der Meteoritenkunde, die in den verschiedenen provinziellen wissenschaftlichen Anstalten durchgeführt werden und auch aus einigen Nachbarländern. Dann wurde die Konferenz geschlossen.

Am nächsten Tag wurde für die Teilnehmer der Konferenz eine Exkursion organisiert: In den Kreml mit Besichtigung des Kabinetts und Leninzimmers, die Waffen- und Schatzkammer des großen Kremlpalastes und andere Objekte, ferner auch das Mineralogische Museum der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, in dem sich auch die Meteoritensammlung des Komitees für Meteoritenkunde befindet, weiterhin das Museum für Erdkunde der Moskauer Staatsuniversität, dann nach Leninski-Gorki bei Moskau, wo Lenin in den letzten Jahren lebte und starb, und auf die Allunionsausstellung. Darauf lernten die Gelehrten der Konferenz die laufende wissenschaftliche Arbeit des Komitees für Meteoritenkunde kennen.

Die Arbeiten der 8. Konferenz mit vollständigen Texten der Vorträge werden in der Sammlung der Artikel „Meteoritika“ Heft XVIII, 1959, veröffentlicht.

Komitee für Meteoritenkunde der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, August 1958.

Über die Natur der Mikrometeoriten

Von **E. L. Krinow**, Moskau

Mit 8 Abbildungen im Text

Wie wir in unseren früheren Arbeiten gezeigt haben (1—3), führt das Studium der morphologischen Eigenschaften der Meteoriten zu dem Schluß, daß die Meteorkörper bei ihrer Bewegung in der Erdatmosphäre mit kosmischer Geschwindigkeit in der Regel in kleinste Teile zerfallen und in der Form von Meteoritenregen auf die Erde niederfallen. Meteoritenregen werden also durch die in der Atmosphäre erfolgte Zertrümmerung eines anfänglich einzigen Meteorkörpers bedingt und nicht durch das Eindringen von Schwärmen von Meteorkörpern in die Atmosphäre, wie man früher dachte (1).

Andererseits ist es bekannt, daß unter den individuellen Exemplaren, welche von Kainsas, Pultusk, Hessele und anderen Orten gesammelt worden waren, derartig kleine Exemplare vorkommen, welche nur einige Gramm oder sogar nur Bruchteile eines Grammes wiegen (4). Sehr kleine Exemplare werden auch im Auffallgebiet des berühmten Meteoritenregens von Sichote-Alin beobachtet. Dort wurden Exemplare, die Bruchteile eines Grammes wiegen, aufgefunden. Einer dieser ausgezeichneten mikroskopischen Meteoriten wurde bereits kurz in der Literatur beschrieben (1, 5—7). Er besitzt die folgenden Ausmaße: $5 \times 4 \times 3$ mm und ein Gewicht von 0,18 g. Dieser Mikrometeorit lag bei der Auffindung in Form eines schwarzen Körnchens auf einem herabgefallenen Baumblatt, das an einem vertrockneten Grashalm hing (8). Ungeachtet seiner kleinen Ausmaße besitzt jedoch der Mikrometeorit deutlich ausgeprägte morphologische Eigenschaften, welche für die Meteoriten typisch sind. Er besitzt das Aussehen eines oberflächlich geschmolzenen Körpers, ein charakteristisches rhegmaglyptisches Relief und ist mit einer Schmelzrinde bedeckt. Auf Grund des Charakters der Oberfläche des Mikrometeoriten läßt sich seine Orientierung bei der Bewegung bestimmen. So bildet die Vorderfläche eine konvexe, ziemlich glatte Oberfläche (Abb. 1), während die Hinterfläche leicht konkav ist, mit einem deutlich ausgebildeten rhegmaglyptischen Relief (Abb. 2).

Noch viel kleinere Exemplare dieses Meteoritenregens wurden beim Studium von Bodenproben, welche aus dem Auffallgebiet stammten, gefunden. Von diesen werden hier die folgenden vier Mikrometeoriten

angeführt, welche die am meisten ausgeprägten Eigenschaften, die für Meteoriten charakteristisch sind, aufweisen:

1. Durchmesser: 3 mm; Gewicht: 0,01 g (Abb. 3),
2. Ausmaße: $1,51 \times 0,94$ mm Gewicht: 0,0058 g (Abb. 4),
3. „ $1,51 \times 0,68$ „ „ 0,0021 „ (Abb. 5),
4. „ $0,83 \times 0,49$ „ „ 0,0003 „ (Abb. 6).

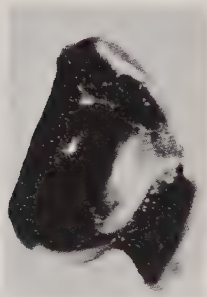


Abb. 1. Eines der kleinsten individuellen Exemplare aus dem Sichote-Alinschen Meteoritenregen; Gewicht: 0,18 g. Es ist die vordere konvexe und mehr oder weniger glatte Oberfläche zu sehen. Vergr. 7 mal.

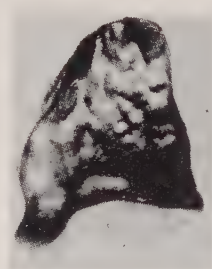


Abb. 2. Dasselbe Exemplar wie in Abb. 1. Es ist die Rückseite mit stark ausgeprägtem rhegmaglyptischem Relief zu sehen. Vergr. 7 mal.

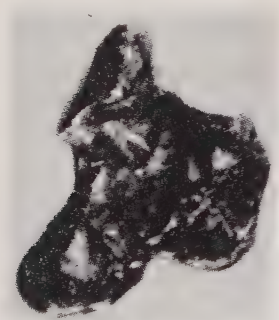


Abb. 3. Ein Mikrometeorit aus dem Sichote-Alinschen Meteoritenregen; Durchmesser: 3 mm, Gewicht: 0,01 g. Das rhegmaglyptische Relief und die Anschwellung an den Rändern ist gut zu sehen. Vergr. 13 mal.



Abb. 4. Ein zweiter Mikrometeorit aus demselben Meteoritenregen. Ausmaße: $1,51 \times 0,94$ mm; Gewicht: 0,0058 g. Die oberflächliche Schmelzung und kleine Rhegmaglypten sind gut zu sehen. Vergr. 20 mal.

Die angeführten Mikrometeoriten besitzen tatsächlich mikroskopische Ausmaße und ihr Studium, insbesondere die Beschreibung ihrer morphologischen Eigenschaften, kann nur mit Hilfe einer Binokularlupe ausgeführt werden. Bei einer 30—40 fachen Vergrößerung kann man leicht eine allgemeine oberflächliche Schmelzung dieser Mikrometeo-

ritten beobachten sowie die typische Schmelzrinde mit ihrem charakteristischen schillernden Glanz und ihrer bläulich-grauen Nuance. Sie ist sogar am kleinsten Mikrometeoriten von einem Gewicht von 0,3 Milligramm gut zu bemerken. Überdies ist an den Rändern der Oberfläche dieses Mikrometeoriten sogar eine Anschwellung gut zu bemerken (Abb. 6). Auf dem ersten der oben angeführten Mikrometeoriten ist ein gut ausgeprägtes rhegmaglyptisches Relief zu sehen und ebenso ist auch an den Rändern der Oberfläche eine Anschwellung wahrzunehmen (Abb. 3).

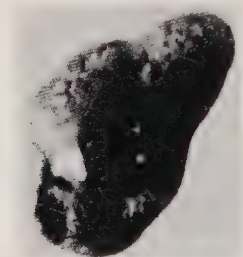


Abb. 5. Ein dritter Mikrometeorit aus demselben Meteoritenregen. Ausmaße: $1,51 \times 0,68$ mm; Gewicht: 0,0021 g. Die oberflächliche Schmelzung und die konvexe Form der Oberfläche, welche offenbar die vordere ist, sind gut zu sehen. Vergr. 20 mal.



Abb. 6. Ein vierter Mikrometeorit aus demselben Meteoritenregen, welcher der kleinste Meteorit der Welt ist. Ausmaße: $0,83 \times 0,49$ mm; Gewicht: 0,0003 g. Es ist die oberflächliche Schmelzung und die Anschwellung am Rande (am Bild links unten) zu sehen. Vergr. 46 mal.

Wenn man die oben angeführte Charakteristik dieser außerordentlich kleinen Meteoriten in Betracht zieht, kann man zum Schluß kommen, daß für diese Meteorite die Bezeichnung Mikrometeorite durchaus anwendbar ist.

Diesen ähnliche Mikrometeorite wurden auch in Auffallgebieten anderer Meteoritenregen beobachtet.

So hat man zum Beispiel bei Holbrook, USA, nach dem Meteorsteinregen vom 19. Juni 1912 mehr als 16 000 individuelle Exemplare gesammelt. Unter diesen wurden, wie O. C. Farrington (9) bemerkt, mehr als tausend solcher kleiner Exemplare beobachtet, deren Ausmaße nicht über das Ausmaß einer Weintraube hinausgingen und deren Gewicht einige Gramm betrug. Jedoch noch bedeutend kleinere Exemplare dieses Regens wurden von H. H. Nininger schon im Jahre 1939 mit Hilfe des Magneten gesammelt (10). Er fand diese Exemplare in Ameisenhaufen, wobei sich als besonders gut erhaltene und mit deutlich ausgeprägten morphologischen Besonderheiten die folgenden drei Exemplare erwiesen:

- | | | | | | | | | |
|----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|--------------|------------|
| 1. | Ausmaße: | 2 | \times | 2 | \times | 3 | mm; Gewicht: | 0,0183 g |
| 2. | „ | 2 | \times | 2,5 | \times | 3 | „ | „ 0,0248 „ |
| 3. | „ | 2,5 | \times | 3 | \times | 4,8 | „ | „ 0,0518 „ |

Ein jeder dieser Mikrometeoriten besitzt eine ihn völlig bedeckende oder fast völlig bedeckende Schmelzrinde. An Stellen, die von der Schmelzrinde befreit wurden, ist die für den Kern des Meteoriten charakteristische graue Substanz zu sehen.

Wie also aus dem Gesagten hervorgeht, ist die Bildung der Mikrometeoriten ebenfalls mit der Zerstückelung der Meteorkörper in der Atmosphäre verbunden, worauf schon im Jahre 1952 N i n n e r hingewiesen hat (10). Tatsächlich kommt es jedesmal bei der Zerstückelung des Meteorkörpers nicht nur zur Bildung seiner Bruchstücke, welche mehr oder weniger große Ausmaße besitzen und auf die Erdoberfläche in Form von individuellen Exemplaren im Meteorregen niederfallen, sondern es kommt auch zur Bildung einer ganzen Wolke kleinster Bruchstückstäubchen. Ihre plötzliche Erhitzung ruft die Erscheinung von Funken und das Aufleuchten des Boliden hervor, wie sie gewöhnlich von Augenzeugen beim Flug der Boliden beobachtet werden. Eine besonders intensive Funkenbildung wird am häufigsten vor dem Verschwinden der Boliden beobachtet, das heißt in den Teilen ihrer sichtbaren Bahn oder in Hemmungsgebieten. Wie Beobachtungen zeigten, zerbrechen die Boliden häufig vor ihrem Verschwinden in Teile, die fächerförmig in verschiedene Richtungen auseinanderfliegen, wobei sie von einer Kaskade von Funken begleitet werden (11) (Abb. 7).

Die Staubschpuren und vereinzelte dichte Wölkchen, die nach dem Flug der Boliden zurückbleiben (10) (Abb. 8), bestehen vermutlich nicht nur aus festgewordenen Kugeltröpfchen (3), welche die Hauptmasse der Spur bilden, sondern auch aus Mikrometeoriten.

Die Mikrometeoriten bilden also kleinste Bruchstücke des Meteorkörpers, welche nach der Erhitzung ihrer Oberfläche, die bis zur Schmelzung führt, sogleich gehemmt werden und erkalten. Als Folge hiervon sind sie von einer charakteristischen Schmelzrinde bedeckt und erwerben überhaupt morphologische Eigenschaften, welche für die Meteoriten typisch sind. Die Mikrometeoriten müssen immer mit dem Niedergang von Meteoritenregen begleitet sein, weil es sonst unvorstellbar wäre, wie ein Meteorkörper von beliebiger bekannter Zusammensetzung in der Atmosphäre zertrümmert werden könnte, ohne daß es zur Bildung einer bedeutenden Menge kleinster Bruchstücke und staubartiger Teilchen käme.

Die Mikrometeoriten bilden sich offenbar in der Folge einer nicht völlig vor sich gehenden Zerstörung kleiner Meteorkörper in der Atmosphäre, die aus dem interplanetaren Raum eindringen und die Erscheinungen der hellen Meteore oder schwacher Boliden hervorrufen.

In dem einen wie in dem anderen Fall zerstreuen sich die gebildeten Mikrometeoriten in der Atmosphäre unter dem Einfluß von Luftströmungen und sinken allmählich auf die Erdoberfläche, wo sie sich mit dem Boden vermischen. Offenbar geht ein solcher Prozeß des Niederschlags der Mikrometeoriten unaufhörlich vor sich und erfolgt hierbei mehr oder weniger gleichmäßig im Raum und in der Zeit. Der Niederschlag der

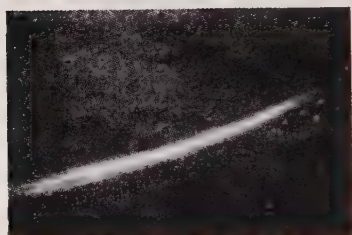
Mikrometeoriten verstärkt sich offenbar nur nach dem Niederfallen und im Gebiet des einen oder des anderen Meteoritenregens oder während der Wirkungsperiode von intensiven Meteorströmen.



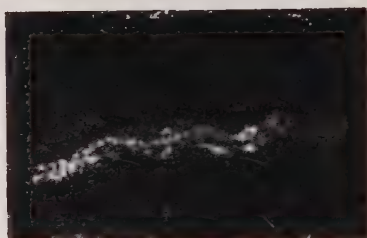
a



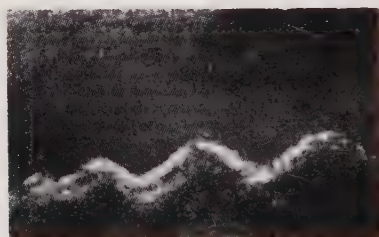
b



c



d



e

Abb. 7. Zeichnungen eines Boliden und der von ihm zurückgebliebenen Staubspur, welche beim Auffallen des Meteoriten Århus in Dänemark am 2. Oktober 1951 beobachtet wurden. Die Zeichnungen entsprechen verschiedenen Stadien. Auf der zweiten Zeichnung (rechts oben) sind die Funken dargestellt, welche vor dem Verschwinden des Boliden beobachtet wurden (nach Nielsen) (11).

Obgleich die Mikrometeoriten über die Hauptkennzeichen der Meteoriten verfügen, müssen sie nichtsdestoweniger infolge ihrer kleinen Ausmaße, welche den Ausmaßen von Staubteilchen entsprechen, als außerirdischer Staub angesehen werden, wobei sie, unserem Vorschlag gemäß, als eine der bis nun festgestellten vier Formen zu betrachten sind (2, 12, 13).

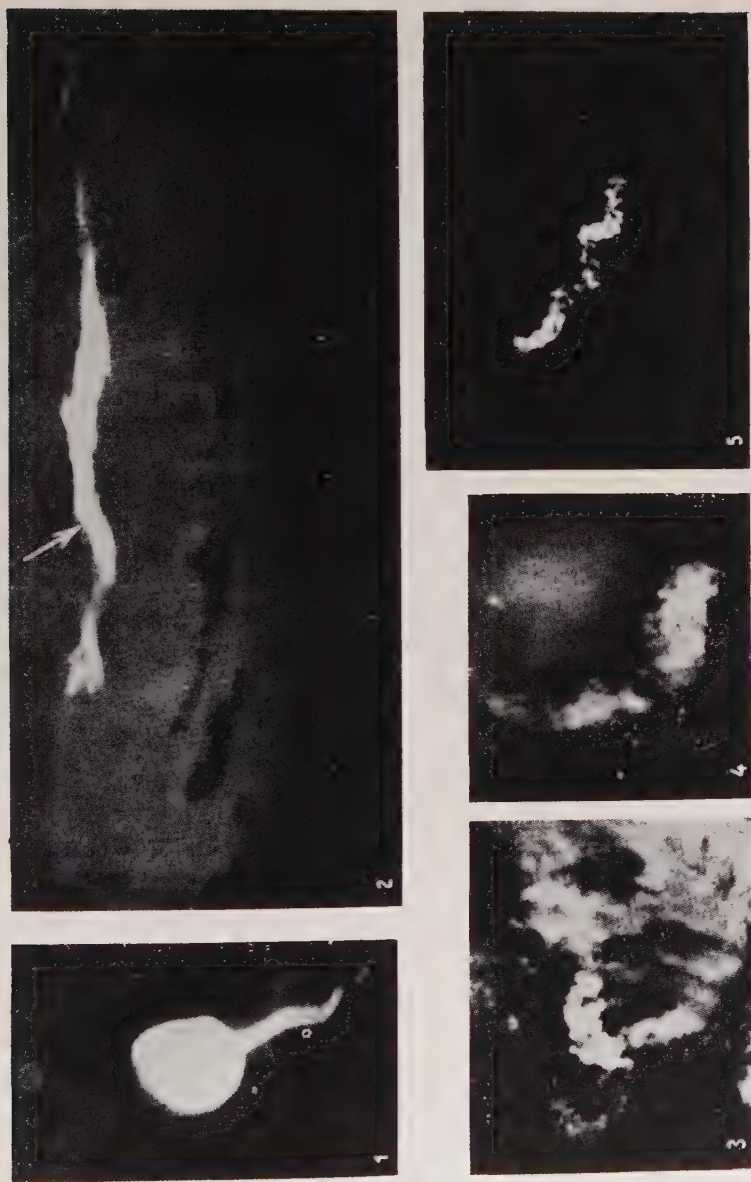


Abb. 8. Photographien von Staubschleppen, welche nach dem Flug von Boliden zurückblieben.
Beobachtungen beim Auffallen verschiedener Meteoriten (nach Nininger) (10).

Zum Abschluß wollen wir etwas näher auf die Frage der Anwendung des Terminus Mikrometeorite eingehen.

Es wurde zuerst von F. L. Whipple (14, 15) und hierauf von W. G. Fessenkow (16) und anderen Autoren (17) nachgewiesen, daß die aus dem interplanetaren Raum in die Erdatmosphäre eindringenden kleinsten kosmischen Stäubchen infolge ihrer kleinen Ausmaße früher

gebremst werden, noch ehe sie einer Erwärmung unterliegen könnten. Derartige Teilchen gelangen daher als Niederschlag auf die Erdoberfläche in praktisch unveränderter Form, das heißt in Form derartiger Staubeilchen, als welche sie im interplanetaren Raum existiert haben. Whipple und zusammen mit ihm auch andere Forscher nennen diese Teilchen Mikrometeorite. Als Folge hiervon hat die Vorstellung über die Mikrometeoriten gegenwärtig große Verbreitung gefunden. Wie jedoch oben erwähnt wurde, sollte dieser Terminus auf jene kleinsten Teilchen angewendet werden, welche die kleinsten Bruchstücke der Meteorkörper bilden, also eine völlig andere Natur besitzen. Die Anwendung des Terminus Mikrometeoriten auf Teilchen des kosmischen Staubs ist jedoch unrichtig, da diese Teilchen keiner Temperatureinwirkung unterliegen und nicht jene morphologischen Eigenschaften, welche für die Meteoriten charakteristisch sind, erwerben. Es ist daher richtiger, diese Teilchen als kosmischen Staub zu bezeichnen, wie dies vom Autor vorgeschlagen wurde (3, 12, 13).

Literatur

1. Krinow, E. L., Grundlagen der Meteoritik. Staatlich-technischer Verlag (1955), 392 S. (Russisch.)
2. —, Das morphologische Studium der Meteoriten. Meteoritika XIII (1955), 49—64. (Russisch.)
3. Krinow, E. L., Über den Mechanismus der Zerstörung von Meteorkörpern in der Atmosphäre und über ihre primären Formen. Chemie der Erde 19 (1958), H. 3, 230—248.
4. Prior, G. T., Catalogue of Meteorites. London 1923; Appendix I (1927); Hey, M. H., Appendix 2, 1940; Hey, M. H., Catalogue of Meteorites, London 1953 (2. verbesserte und erweiterte Ausgabe des Katalogs von Prior).
5. Krinow, E. L., Der Eisenmeteoritenregen von Sichote-Alin. Chemie d. Erde 18 (1956), H. 1—2, 56—88.
6. —, Die Umstände des Niederfallens des Sichote-Alinschen Meteoritenregens. (Thesis des Vortrags.) Meteoritika XVI (1958), 39—41. (Russisch.)
7. —, The Siberian Meteorite Fall of February 1947. Sky and Telescope XV (1956), Nr. 7, 300—301.
8. —, Die Ergebnisse der vierjährigen Feldarbeiten zum Studium des Auffallens und des Sammelns des Sichote-Alinschen Meteoritenregens. Meteoritika X (1952), 83—99. (Russisch.)
9. Farrington, O. C., Meteorites, Chicago 1915, 233 p.
10. Nininger, H. H., Out of the Sky. Denver, 336 p. 1952.
11. Nielsen, A., The Path and Orbit of the Århus Meteorites. Meddelelser fra Ole Rømer-Observatoriet 23 (1953), 305—336.
12. Krinow, E. L., und Fonton, S. S., Die Auffindung von Meteorstaub im Gebiete des Auffallens des Sichote-Alinschen Meteoreisenregens. Dokladi A.N. SSSR 85 (1952), No. 6, 1227—1230. (Russisch.)
13. —, —, Meteorstaub von der Auffallstelle des Sichote-Alinschen Meteor-eisenregens. Meteoritika XI (1953), 122—131. (Russisch.)
14. Whipple, F. L., The Theory of Micro-Meteorites. Part I. In an isothermal atmosphere. Proceedings of the Nat. Acad. Sciences v. 36 (1950), 12, 687—695.

15. —, The Theory of Micro-Meteorites. Part II. In heterothermal atmospheres. Proceedings of the Nat. Acad. Sciences **37** (1954), 1, 19—30.
16. Fessenkow, W. G., Zur Frage über die Mikrometeoriten. Meteoritika XII (1955), 3—13.
17. Lewin, B. J., Die physikalische Theorie der Meteore und die Meteorsubstanz im Sonnensystem. Isd. Akadem. Nauk. SSR (1956), 295 S.

Das Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Moskau, UdSSR, 18. November 1958.

[Institut für Bodenkunde und Agrochemie der Ungarischen Akademie
der Wissenschaften, Budapest.]

Die Degradierung der bewässerten Reisböden in Ungarn

Von I. Szabolcs

Mit 1 Abbildung im Text und Tafel VIII/IX

Im letzten Jahrzehnt hat sich der Anbau von Reis auf bewässerten Böden in Ungarn ziemlich weit verbreitet. Früher wurde diese Kultur nur auf kleinen Flächen angebaut. Der Anbau von Reis wird in den niederungarischen Gebieten (Alföld) betrieben, dessen Steppenverhältnisse den Anforderungen des Reisanbaus entsprechen. Der Jahresdurchschnitt der Niederschläge ist in diesen Gebieten ungefähr 500 mm, die jährliche Mitteltemperatur bewegt sich um 10° C. Es lohnt sich, die Bodentypen, welche in Ungarn zum Reisanbau benutzt werden, kurz zu beschreiben. Der Reis wird meistens auf alluvialen und Wiesenböden angebaut, wo die Überflutungsbewässerung aus den nahen Flüssen oder aus dem das Alföld durchsetzenden Kanalsystem gesichert ist. Diese Systeme von Bewässerungskanälen wurden den Anforderungen des Reisanbaus angepaßt gebaut, da ja in Ungarn 80% der bewässerten Fläche zum Reisanbau benutzt wird.

Der überwiegende Teil der Böden, auf denen Reis angebaut wird, weist Eigenschaften der Alkaliböden auf. In diesen Böden ist aus der Reihe der auswechselbaren Basen Natrium in bedeutenden Mengen, 5—10%, vorhanden, steigt aber oft auch über 20%.

Diese Böden sind ziemlich reich an wasserlöslichen Salzen, aber diese erreichen selten die oberen Bodenschichten und üben somit keinen unmittelbaren physiologischen Einfluß auf das Leben der Pflanzen aus.

In den oberen Bodenschichten erreicht der Salzgehalt selten die Höhe von 0,2% und bedeutet solchermaßen keine ernstere Gefahr für die Reiskultur, wenn wir deren Salzresistenz in Betracht ziehen. Deshalb ist der Anbau von Reis auf diesen alkalischen Böden weit verbreitet, weil diese eben wegen ihrer oben angeführten Eigenschaften viel geeigneter für den Anbau von Reis, als für den Anbau anderer Pflanzen sind. Zur Orientierung ist die Analyse der Wasserlösungen einiger solcher Böden in der Tab. 1 angeführt.

Tab. 1. Die Analyse wasserlöslicher Salze

Platz und Nr. des Profils	Tiefe des Horizonts cm	pH (H ₂ O)	Trockner Rest %	Gesamt-HCO ₃ %		Cl ⁻ %		SO ₄ ⁻⁻ %		Ca ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
23 Szarvas	Ap	2—12	0,14	0,0632	1,04	0,00355	0,10	0,0127	0,21	0,36	0,2	0,13
	A	15—30	0,12	0,0823	1,35	0,00724	0,21	0,02692	0,55	0,33	0,275	0,08
	B ₁	40—60	0,24	0,1248	2,05	0,01541	0,44	0,05956	1,24	0,10	0,7	0,07
	B ₂	70—95	0,40	0,1562	2,56	0,01592	0,455	0,1374	2,86	0,29	1,56	0,07
	C	105—120	0,37	0,2143	3,51	0,01676	0,48	0,06869	1,43	0,12	1,32	0,06
	C	110—130	0,30	0,1803	2,96	0,02378	0,68	0,06916	1,44	0,15	1,15	0,05
	C	140—160	0,20	0,1858	3,05	0,01015	0,29	0,0658	1,37	0,09	0,825	0,05
30 Szarvas	C	170—190	0,17	0,1930	3,16	—	—	0,0659	1,32	0,12	0,9	0,06
	Ap	0—10	0,21	0,0891	1,46	0,00795	0,23	0,04707	0,98	1,04	1,175	0,13
	A	12—28	0,24	0,0808	1,32	0,00795	0,23	0,04659	0,97	0,69	0,225	0,09
	B ₁	40—60	0,11	0,0759	1,24	0,00639	0,18	0,04707	0,98	0,19	0,325	0,05
	B	70—90	0,18	0,0819	1,34	0,00880	0,25	0,03987	0,83	0,34	0,375	0,06
	C	110—130	0,22	0,0748	1,24	0,00966	0,27	0,05476	1,14	0,45	0,5	0,06
	C	160—180	0,30	0,1017	1,67	0,0110	0,31	0,05428	1,13	0,45	0,17	0,07

Die Verteilung der austauschbaren Basen zeigen wir in der Tab. 3, aus welcher der Solonetz-Charakter dieser Böden gut zu sehen ist.

Tab. 2. Die austauschbaren Kationen

Platz und Nr. des Profils	Tiefe des Horizonts cm	pH (KCl)	Hydro- lytische Säure	Austauschbare Kationen in % S			
				Ca	Mg	Na	K
Szarvas 23	Asz 2—12	5,90	0,66	70,09	24,89	3,53	1,47
	A 15—20	5,94	0,53	63,63	24,93	10,33	1,08
	B ₁ 40—60	6,72	—	47,02	21,26	30,99	0,71
	B ₂ 70—85	6,97	—	38,12	24,66	36,26	0,93

In den Verhältnissen der ungarischen Tiefebene (Alföld) gehören die auf alluvialen Flachland entstandenen Alkaliböden, auf denen hauptsächlich Reis angebaut wird, zu den Solonetz-Bodentypen. Die Bildung von Solonetz-Böden, welche, wie bekannt, als Resultat der Ausbildung des illuvialen Horizonts B und des Auslaugens des Horizonts A zustande kommen, führt in einzelnen Fällen zur weiteren Zersetzung der Bodenbestandteile (Degradation). Im Laufe dieser Degradation zerfallen die organo-mineralischen Verbindungen des Bodens: es bilden sich in großer Menge wasserlösliche organische Stoffe, welche im Laufe des Erosionsprozesses ausgewaschen werden. Der mineralische Teil des Bodens wird ebenfalls zersetzt, die Sesquioxidverbindungen werden in feinverteiltem Zustand in den illuvialen Horizont eingewaschen; hingegen vermehren sich in den oberen Schichten des Bodens die Verbindungen der sogenannten amorphen Kieselsäure. Diesen Prozeß nannte Sigmund (8) Degradation der Alkaliböden, Gedroitz Solodibildung.

Wie wir darauf schon hinwiesen, zerfällt im Laufe dieser Prozesse der mineralische Teil des Bodens in Kieselsäure und Sesquioxid-Verbindungen. Die „amorphe Kieselsäure“ nach Gedroitz sammelt sich in den oberen Schichten des Bodens, und verleiht denselben eine graue Färbung und staubartige Struktur. Die Anhäufung derselben ist oft so groß, daß sie die Oberfläche mit einer einige Zentimeter dicken Schicht weißen Pulvers bedeckt.

Die Menge dieses Produktes nahm Gedroitz als Kriterium der Stufe der Solodibildung an. Wenn die Menge der in 5% KOH löslichen Kieselsäure 2—3% erreicht, kann man seiner Meinung nach den Boden Solodiboden benennen.

Er hält für noch charakteristischer das Verhältnis SiO_2 zu Al_2O_3 ebenfalls aus den Daten der 5proz. KOH-Lösung. Im Falle des Vorhandenseins ist das Verhältnis höher als 2. Obwohl die letzten Forschungen in der Sowjetunion sowie auch in Ungarn darauf hinweisen, daß dieses Verhältnis und dessen Bedeutung noch weitere Forschungen erfordert, zeigen sie meistens das Vorhandensein von Solodibildung gut an.

Tab. 3. Angaben der pH und 5proz. KOH-Lösung der Solonetzböden des großen ungarischen Flachlandes

(1) Platz und Nr. des Profils	(2) Horizont u. Tiefe cm	(3) lösbar in KOH SiO ₂ % Al ₂ O ₂		(4) Verhältnis SiO ₂ : Al ₂ O ₃	(5) pH H ₂ O KCl	
		SiO ₂	% Al ₂ O ₂	SiO ₂ : Al ₂ O ₃	H ₂ O	KCl
Hortobágy 24	A 2—10	3,96	0,260	13,0	6,9	6,1
	B 16—24	2,40	0,272	7,2	8,0	7,1
Hortobágy 113	A 3—12	4,42	1,254	14,8	6,7	5,9
	B 25—34	3,16	0,342	9,1	7,4	6,6
Szarvas 23	A 2—12	1,38	0,550	2,1	6,7	5,9
	B 40—60	1,75	0,790	1,9	7,7	6,5

In der Tafel 3 sind die Analysen einiger 5% KOH-Auszüge aus Alkaliböden des Solonetz-Typs angegeben; von diesen sind die zwei Muster aus der Hortobágy stark solodisiert, das Muster aus Szarvas jedoch in minderm Grade. Das SiO₂ : Al₂O₃-Verhältnis zeigt dies gut auf, da im Falle starker Solodisierung die Verhältniszahl beträchtlich über 2 steigt. Die in der Tafel angeführten Zahlen beweisen, daß die pH-Zahlen der Wasser- und der KCl-Lösung übereinstimmen, so daß dieselben keine gute Beweisgrundlage der Solodibildung liefern. Das Versolodisieren, welches man als Spezialfall der Bodendegradierung auffassen kann, geht auf den Alkaliböden Niederungarns unter den Verhältnissen zeitweiser Überbefeuchtung vor sich. Zu Zeiten der überreichlichen Befeuchtung, vorwiegend im Frühjahr und im Herbst, schafft das den Boden durchtränkende und in kleineren Vertiefungen der Bodenoberfläche stagnierende Wasser günstige Bedingungen zur Zerlegung der Bodensubstanz. Dieser Vorgang ist laut der Meinung eines Teils der Forscher abiotisch, laut Meinung anderer ein biologischer Prozeß.

Auf den Alkaliböden der ungarischen Niederung dringt das sich auf der Oberfläche ansammelnde Wasser sehr schwer in den Boden ein, da diese Böden eine sehr schlechte Wasserdurchlassungsfähigkeit besitzen und sehr schweren mechanischen Bestandes sind. Die Tab. 4 zeigt sehr gut die tonige, schlammige, mechanische Zusammensetzung solcher Böden.

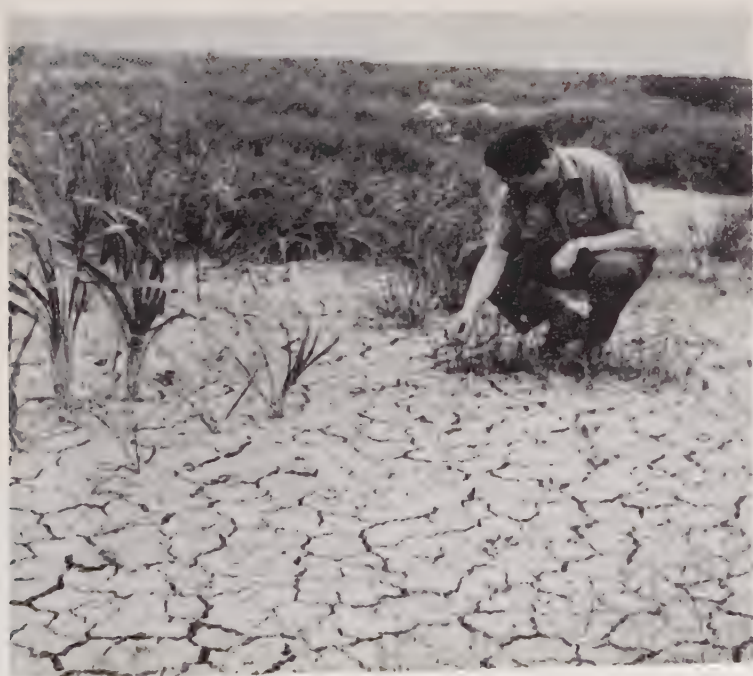
Nach Auftrocknen des Wassers ist die Oberfläche des Bodens und besonders dessen Vertiefungen mit weißem Pulver bedeckt, welches in diesem Falle nicht aus Salz, sondern aus sog. amorpher Kieselsäure besteht. In solchem Falle verrät schon der Anblick der Oberfläche die charakteristischen Merkmale der Degradierung des Bodens. Die Photographie der Taf. VIII, Abb. 1, zeigt die Oberfläche eines unter natürlichen Verhältnissen degradierten niederungarischen Alkali-(Szik-)Bodens.

Tab. 4. Die mechanische Zusammensetzung in %

Platz und Nr. des Profils	Tiefe cm	Durchmesser der Aggregate mm					Verlust infolge Bearbeitung mit HCl
		1—0,25	0,25—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	
23 Szarvas	2—12	0,24	11,70	33,01	10,05	11,41	31,50
	15—30	0,25	12—11	28,34	7,51	14,26	27,53
	35—50	0,36	4,01	27,83	8,25	12,07	43,45
	40—60	0,09	1,70	25,18	9,73	12,87	45,15
	70—90	0,10	1,39	30,55	7,34	13,29	34,51
	105—120	0,09	—	27,70	14,26	13,98	27,26
	140—160	0,11	—	37,25	10,32	15,14	26,08
	170—190	0,12	—	56,23	5,65	10,96	16,97
							2,09
							10,00
							4,03
							5,38
							13,12
							17,30
							11,50
							10,70



1



2



3



4



5

Die Degradierung des Bodens bei der Bewässerung von Reis

Auf der ungarischen Tiefebene wird der Reis mit Wasserüberstauung angebaut; währenddessen gehen häufig auf den überschwemmten Flächen während längerer Zeit anaerobe Prozesse vor sich. Wir müssen uns mit dem Einfluß dieser Prozesse auf die Pflanzen sowie auf den Prozeß der Bodenbildung befassen.

Im Gange der Bewässerungswirtschaft in Ungarn haben wir öfters beobachtet, daß im Laufe der Jahre die Flächen, welche mit Reis bebaut werden, ihre Fruchtbarkeit einbüßen und von Jahr zu Jahr niedrigere Ernteergebnisse aufweisen. In einigen Fällen liegt die Ursache in der Verunkrautung der Flächen, in anderen wieder ist die Salzanhäufung in den oberen Bodenschichten infolge der sekundären Versalzung so stark, daß sie den weiteren Anbau von Kulturpflanzen verhindert. Letztgenannter Prozeß kommt in Ungarn auf den bewässerten Reisfeldern sehr häufig vor, weil das übermäßig salzhaltige Grundwasser nahe zur Oberfläche steht (oft in 1—2 m Tiefe von der Oberfläche). Dieser Grundwasserspiegel wird durch die Überflutungsbewässerung noch gehoben und so steigt das salzhaltige Grundwasser auf kapillarem Wege bis zur Oberfläche auf. Auf diesem Wege sammelt sich Salz in den oberen Bodenschichten an, welches auf vernachlässigten Reisplantationen zur Auskristallisation des Salzes an der Oberfläche und der Vernichtung des Pflanzenbestandes führt. Ein solcher Fall ist auf dem Photo der Taf. VIII, Abb. 2, dargestellt.

Oft kommt es vor, daß keiner der oben angeführten Faktoren auftritt und die Reisplantationen nach einigen Jahren doch ihre Fruchtbarkeit verlieren; der Boden wird fahl und seine chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften verschlechtern sich beträchtlich.

Der Grund obiger Erscheinungen liegt, wie unsere Untersuchungen beweisen, in der Degradation der Szik-Böden, welche auf ungarischen Berieselungsböden oft auftritt. Das wird verständlich, wenn wir überlegen, daß bei der Bewässerung des Reises durch Stauung im Laufe langer Zeit diejenigen Verhältnisse gesichert sind, welche zu dem oben charakterisierten Degradationsprozeß nötig sind. Dies sind überschüssige Befechtung, beständige Anaerobiosis, welche bei der in den Böden vorhandenen Versalzung natürlich zu Degradation, zur Zerlegung der Bodensubstanz führt.

Dieser Prozeß ist in vielen Beziehungen dem am Anfang der Arbeit beschriebenen Prozeß der Solodibildung ähnlich, ist jedoch, weil die Faktoren fortwährend in Wirkung sind, viel intensiver und ausgedehnter als letzterer. Auf dem Photo der Taf. IX, Abb. 3, zeigen wir eine solche vernachlässigte Reisplantation mit degradiertter Oberfläche.

Diesen Prozeß untersuchten wir auf den monokulturellen Reisplantationen von Hortobágy und Puszta Bánréve auf der ungarischen Niederung.

Tab. 5. Menge der in 5proz. KOH lösbaren SiO_2 und Al_2O_3

Platz der Probenahme	Tiefe des Horizonts	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ : Al ₂ O ₃
	cm	%	%	mg/ccm		
Hortobágy 144	4—15	2,33	0,080	19,4	0,784	24,78
	30—40	1,104	0,498	9,22	4,88	1,89
Nr. 145	3— 8	3,26	0,184	27,2	1,82	14,95
	18—22	2,42	0,070	20,2	0,686	29,40
	30—40	1,24	0,290	10,32	2,92	3,54
	60—65	0,992	0,470	8,34	4,6	1,81
Nr. 146	4—20	3,492	0,076	29,1	0,745	39,1
	35—45	0,954	0,206	7,93	2,1	3,92
	60—70	0,666	0,262	5,56	2,57	2,16
Nr. 147	3—14	2,436	0,560	21,4	5,49	3,74
	23—33	3,00	0,144	25,0	1,41	17,75
	40—48	1,098	0,318	9,6	3,1	3,18
	58—68	0,978	0,312	8,15	3,06	2,66
Nr. 148	4—14	2,042	0,218	17,05	2,69	6,36
	22—33	1,464	0,730	12,2	7,15	1,71
	38—48	1,16	0,704	9,68	6,9	1,4
Pusztá Bánréve	0—20	1,574	0,404	13,1	3,96	3,31
Nr. 140	20—40	1,032	0,304	8,61	2,98	2,89
Nr. 142	3—13	1,492	0,056	12,45	0,549	22,7
	23—35	1,150	0,134	9,58	1,315	7,28

Da, wie wir oben darauf hinwiesen, den Prozeß der Solodibildung, die Menge von 5% KOH lösbare SiO_2 sowie das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 gut charakterisiert, bringen wir in der Tab. 5 diese Angaben zur Darstellung.

Das in der Tab. 5 als erstes figurierende Bodenprofil Hortobágy Nr. 144 stammt von einer solchen Plantation, auf der 4 Jahre nacheinander Reis als Monokultur angebaut wurde. Ähnliche Verhältnisse lagen auf dem Boden vor, von dem das Profil Nr. 148 stammt. Letzterer war jedoch nach 4 jährigem Anbau von Reis 2 Jahre lang mit Klee gras gemischt besät, wonach mit Stallmist gedüngter Mais folgte. Die Fläche, welche durch das Profil Nr. 146 charakterisiert wird, wurde nach einem Jahr Reisanbau mehrere Jahre hindurch mit Weizen bebaut. Wenn wir in der Tafel die Werte des Verhältnisses SiO_2 zu Al_2O_3 beobachten, so sehen wir, daß dieselben nach Reis-Monokultur sehr hoch sind (Profil Nr. 144), und auch dann noch hoch bleiben, wenn nach Reis Weizen gesät wird (Profil Nr. 146). Bei dem Profil Nr. 148 jedoch zeigt sich die günstige Wirkung der Klee grassmischung und des organischen Düngers

im niedrigeren $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, welches nur auf einen geringeren Grad der Degradation hinweist. Auf obigen Profilen kann man beobachten, daß die Degradation sich im höchsten Grade in den oberen Bodenschichten zeigt; je tiefer, desto niedriger ist das $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, welches die Degradation charakterisiert. Hingegen in den in der Taf. 5 ebenfalls angeführten Profilen Nr. 145 und 147 weist das $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis auf die stärkste Degradation nicht in der obersten, sondern in der darunterliegenden Bodenschicht hin. Das Profil Nr. 145 charakterisiert den Boden einer Urwiese, Nr. 147 ein Maisfeld, welches seit seiner Urbarmachung nicht bewässert wurde.

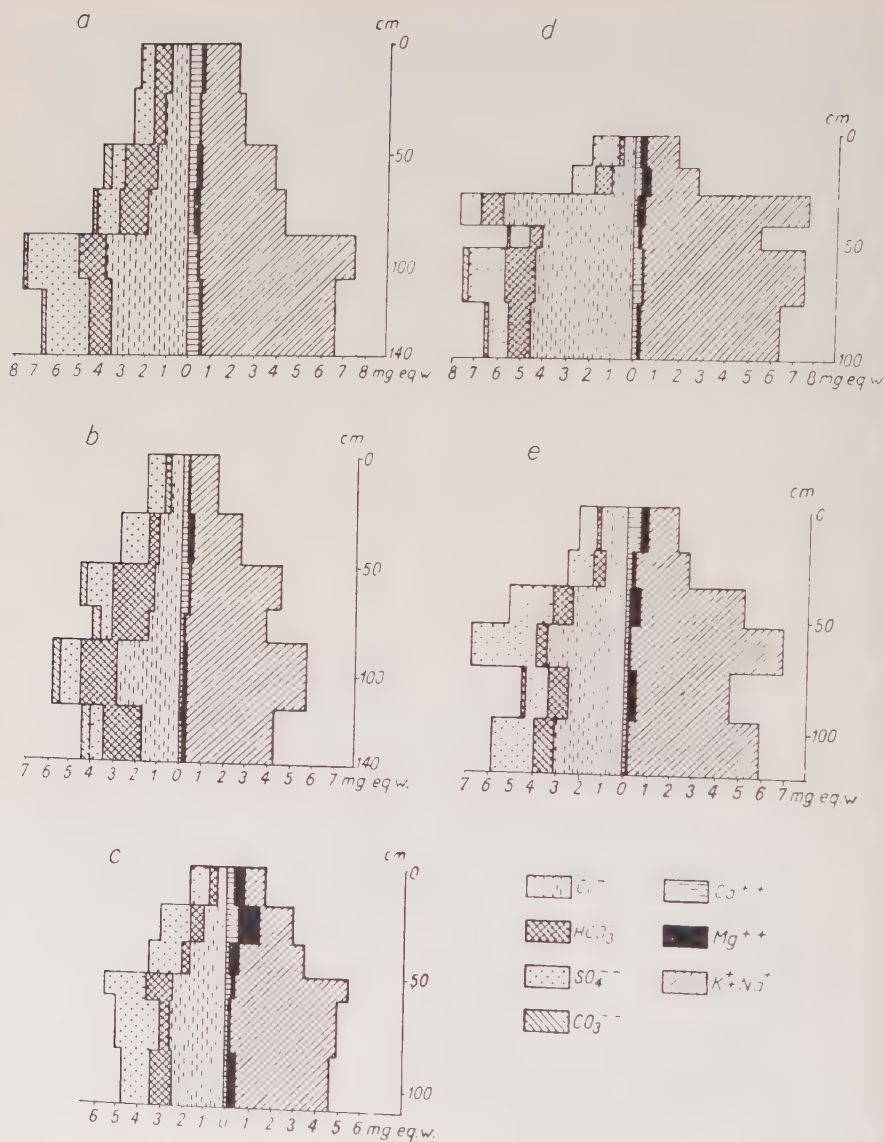
Wenn wir also die Lagerung der am stärksten degradierten Schichten beobachten, sehen wir, daß dieselbe auf den bewässerten Tafeln die obersten sind, was beweist, daß in diesen Fällen die Bewässerung die Ursache der Degradierung ist. Man kann auch nicht voraussetzen, daß die degradierte Schicht beim Umbruch nach oben gebracht wurde, da im Profil Nr. 147, vom unbewässerten Maisfeld stammend, das Maximum der Degradation ebenfalls unter der oberen Schicht gefunden wurde.

Die obigen Schlußfolgerungen bestätigen auch die Puszta Bánréveer Daten, welche auch in der Tab. 5 angeführt sind. Das von dort stammende Profil Nr. 142 von einem Feld, welches 5 Jahre unter Reismonokultur stand, weist auch auf eine Degradation großen Maßstabes in der obersten Schicht hin. Auf der Fläche, welche durch das Profil Nr. 140 charakterisiert wird, steht hingegen nach 4 Jahren Reismonokultur bewässerter Rotklee. Die günstige Wirkung der Schmetterlingsblütler zeigt sich hier im Verringern des $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, was mit unseren Beobachtungen in der Hortobágy völlig übereinstimmt.

Den Degradationsprozeß zeigen nicht nur die Analysen der 5 proz. KOH-Lösung, sondern auch die Untersuchungen des Austauschkomplexes der Böden. In diesen Fällen vermindert sich die Menge sämtlicher Austauschbasen, der S-Wert im degradierten Horizont, der T-S-Wert; dagegen wächst die Menge der adsorbierten H^+ -Ionen. Diese Verhältnisse zeigt die Tab. 6.

Diese sekundäre Versalzung, also die Ansammlung von Salzen, geht mit der Sättigung des Kolloidkomplexes mit Metallen einher, solcherweise vermindert sich weder der S-Wert, noch wächst der T-S-Wert. In diesen Fällen kann man auf den Flächen, welche die bewässerten Felder umgeben, gleichzeitig mit der natürlichen Degradation einen anderen Prozeß beobachten, die sekundäre Versalzung. Dies ist auf der Abb. 1 ersichtlich.

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß in den unter Bewässerung stehenden Profilen a, b und c weniger lösliche Salze gefunden wurden als in den Profilen d und e, welche in der Nähe des Bewässerungssystems liegen; in den oberen Horizonten letzterer hat die Menge der löslichen Salze, hauptsächlich NaCl, stark zugenommen. Die Photographie Taf. VIII, Abb. 2, zeigt, wie intensiv und schnell die Degradierung der Boden-



a = Profil Nr. 144, b = Profil Nr. 146, c = Profil Nr. 148
 d = Profil Nr. 145, e = Profil Nr. 147

substanz auf den bewässerten Flächen der ungarischen Niederung vor sich geht.

Auf der Photographie ist der ausgetrocknete und ausgebleichte, viel amorphe Kieselsäure enthaltende Boden sichtbar.

Als Beweis dessen, daß die Anhäufung der Kieselsäure nicht nur mit den Prozessen der Verschlammung zusammenhängt, dient das Photo

Tab. 6. Austauschbare Kationen

Platz der Bemusterung	Tiefe des Hori- zonts cm	pH (KCl)	Aus- tausch- bare Ca	Aus- tausch- bare Mg mg/ccm	Aus- tausch- bare K + Na	S	Aus- tausch- bare Ca	Aus- tausch- bare Mg S %	Aus- tausch- bare K + Na	T	T-S	T-S T %
Hortobágy Nr. 144	4—15	5,45	18,043	6,399	3,511	27,983	64,585	22,867	12,546	31,78	3,8	11,95
	30—40	5,93	12,974	23,231	8,716	44,921	28,881	51,715	19,402	74,32	2,4	5,08
Hortobágy Nr. 145	3— 8	5,85	6,382	37,820	7,565	51,767	12,328	73,058	14,613	58,06	6,3	13,10
	18—22	5,92	6,382	72,039	7,831	86,252	7,399	83,521	9,079	89,45	3,2	3,57
Hortobágy Nr. 146	4—20	5,87	3,927	4,502	2,106	10,534	37,279	42,737	19,982	12,43	1,9	15,3
	35—45	6,12	2,402	17,919	7,104	27,425	8,768	65,339	25,903	29,52	2,1	7,04
Hortobágy Nr. 147	3—14	4,86	9,381	7,648	7,713	24,742	37,915	30,911	31,173	33,04	8,3	25,5
	23—33	5,33	2,413	12,870	3,245	24,528	34,310	52,487	13,234	28,02	3,5	12,45
Hortobágy Nr. 148	4—14	6,42	11,878	6,389	2,172	20,439	58,114	31,258	10,626	22,03	1,6	7,26
	22—33	6,35	16,332	22,417	6,341	45,090	36,220	49,716	14,062	47,29	2,2	4,66

der Taf. IX, Abb. 5, auf welchem wir die Wand eines Entwässerungskanals mit starker Kieselsäureausscheidung sehen, welche sich in wenigen Monaten gebildet hat. Die Kieselsäure häufte sich bis zu derselben Höhe an, bis zu welcher das Wasser im Kanal während der Beobachtungszeit reichte. So ist klar, daß die große Menge von Kieselsäure im Laufe derjenigen Zeit, während der der Kanal unter Wasser stand, als Resultat anaerober Prozesse aus der Bodensubstanz ausgeschieden wurde.

Diese Prozesse verlaufen noch intensiver auf solchen Böden, deren von Natur gegebene starke Versalzung sowieso schon die Degradation begünstigt. Die Bewässerung ist nicht die Ursache des Beginns des Prozesses der Degradierung, führt vielmehr zur Intensivierung und Weiterentwicklung dieses bereits laufenden Prozesses.

Aus oben angeführten Untersuchungen und Daten ist es wohl ersichtlich, daß auf den bewässerten Böden der ungarischen Niederung diese spezifische Bodendegradation eine solch weitverbreitete Erscheinung ist, welche sich sehr ungünstig auf die Fruchtbarkeit der bewässerten Böden auswirkt.

Dieser Prozeß wirkt sich teils deswegen ungünstig aus, weil ein Teil der löslich gewordenen organischen Stoffe aus dem Boden entfernt wird, teils deshalb, weil infolge der Degradation des Kolloidkomplexes des Bodens nicht nur dessen chemische, sondern auch seine physikalischen Eigenschaften, wie seine Strukturbildungsfähigkeit und andere, sich verschlechtern. Die extrem anaeroben Verhältnisse sowie auch der Prozeß der Degradation beeinflussen das mikrobiologische Leben des Bodens sehr ungünstig, was wahrscheinlich das Aufschließen und die Aufnahme der Nährstoffe sowie andere Lebensprozesse der Pflanzen beeinflußt. Wie es unsere Daten auch beweisen, kompensiert die Anwendung von Stallmist und der Anbau von Klee-grasgemischen einigermaßen die Wirkung der Degradierung.

Unserer Erfahrung nach neutralisiert die Melioration (Mergelung) der Böden, welche in der ungarischen Niederung seit langer Zeit mit Erfolg angewendet wird, erfolgreich den Prozeß der Degradation des Bodens. Die Melioration der ungarischen Alkaliböden alluvialen Ursprungs mit saurer Reaktion der Ackerkrume geschieht mit Anwendung von kohlen-sauren Kalk enthaltenden Materialien, welche den Boden resistent gegenüber der Degradation machen. Viele Maßnahmen, z. B. Einhaltung richtiger Fruchtfolge, Anwendung von Stalldünger und Melioration, sind berufen, die Prozesse der Degradation zum Teil oder vollständig zu kompensieren.

Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Auf den bewässerten Böden des ungarischen Flachlandes ist der Prozeß der Degradation sehr verbreitet und beeinflußt deren Fruchtbarkeit sehr ungünstig.

2. Die Daten, welche aus der Untersuchung der 5 proz. KOH-Lösung und der Austauschbasen stammen, weisen auf eine eigentümliche, mit

der Versalzung verbundenen Degradation des Bodens hin. In der 5 proz. KOH-Lösung ist das $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der untersuchten Böden sehr weit; der Austauschkomplex weist klare Zeichen der Degradation auf (S vermindert sich, T-S wächst).

3. Auf bewässerten Böden zeigt sich der Degradationsprozeß immer im obersten Horizont, während in den in trockenen Verhältnissen degradierenden Böden häufig der Horizont A_2 diese Merkmale aufweist.

4. Infolge der Degradation verschlechtern sich die vom Gesichtspunkt der Fruchtbarkeit wichtigen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Bodens.

5. Die Degradation kann durch Anwendung organischer Düngemittel und Anbau von Schmetterlingsblütlern vermindert werden. Ähnliche Wirkung kann man wahrscheinlich durch Mergelung und Melioration mit anderen kalkhaltigen Materialien der Böden erzielen.

Literatur

1. Antipov-Karatajev, I. N., Die Melioration von Solonetz-Böden in der Sowjetunion. Akademie d. W. d. S.U. 1953, Moskau.
2. Antipov-Karatajev, I. N., Bodenkunde. 1954. S. 7, 44.
3. Gedroitz, K. K., Solodisierung der Böden. Novinsk 1926. Nowaja Derewnja.
4. —, Die chemische Analyse der Böden. Selhozgis, Moskau 1929.
5. Glinka, K., Die Typen der Bödenbildung. Berlin 1923.
6. Jarkow, S. P., Die Böden der Waldzone der S.U. Doktordissertation, 1953.
7. Kowda, W. A., Der Ursprung der Alkaliböden I—II. Akad. d. W. d. S.U. Moskau, 1946/47.
8. Sigmond, Ungarische Alkaliböden und Methoden ihrer Melioration. Verlag d. Ungar. Akad. d. W. 1923.
9. —, Allgemeine Bodenkunde. Stadium, Budapest 1934.
10. Szabolcs, Agrochemie und Bodenkunde. 1954. IV, S. 361.
11. —, Die Böden der Hortobágy. Landw. V. Budapest 1954.
12. Szabolcs-Darab, Die Versalzung unserer bewässerten Böden. Agrártudomány 1955, H. 11, S. 504.
13. Stebutt, Lehrbuch d. allg. Bodenkunde. Berlin 1930.
14. Thorn-Peterson, Irrigated soils. New York 1951.
15. Tyurin, Die biologische Anhäufung der Kieselsäure im Boden. Voprosi sowetskogo potschwowedenia. Moskau 1937.
16. Treitz, Die Naturkunde der versalzenen und Alkaliböden. Stadium, Budapest 1924.
17. Wiljams, W. R., Bodenkunde. Akad. Verlag, Budapest 1950.

Anschrift des Verfassers: Dr. I. Szabolcs, Budapest II, Ungarn, Herman O. u. 15.

Tafelerklärungen**T a f e l VIII**

Abb. 1. Die Oberfläche eines degradierten Szikbodens der ungarischen Tiefebene.

Abb. 2. Auf der Oberfläche des Bodens auskristallisierte wasserlösliche Salze einer vernachlässigten Reisplantation.

T a f e l IX

Abb. 3. Degradation der Bodenoberfläche infolge der Wirkung der Bewässerung.

Abb. 4. Degradation des Bewässerungskanals und des anschließenden Feldes.

Abb. 5. Die Ansammlung von Kieselsäure auf der Wand des Entwässerungskanals.

Kurze Originalmitteilung

Novákit — $(\text{Cu}, \text{Ag})_4 \text{As}_3$, ein neues Mineral

(Vorläufige Mitteilung)

Von **Z. Johan**, Praha und **J. Hak**, Kutná Hora

Das Mineral wurde beim Studium der Cu-Co-Fe-As-Komplexerze aus Černý Důl (Schwarzenthal) im Riesengebirge gefunden.

Es bildet Imprägnationen in der karbonatischen Gangart. Die frischen Bruchflächen sind von stahlgrauer Farbe, nach der Luftätzung laufen sie mit bunten Farben an und später werden sie dunkel bis fast schwarz. Die Aggregate sind makroskopisch auffallend körnig. Es verwittert leicht, indem sekundäre As- und Cu-Mineralien entstehen.

Im Anschliff hat dieses Mineral eine weiße Farbe, die gegenüber der weißen Farbe des gediegenen Arsens einen Stich ins gelbliche aufweist. Im polarisierten Licht kann man eine mittelstarke Anisotropie mit dunkelblaugrauen bis hellockerbraunen Polarisationsfarben beobachten. Es wurden keine Bireflexion und keine Innenreflektionen festgestellt. Ferner ist bei Anwendung von polarisiertem Licht eine grobkörnige Struktur sichtbar, wobei die einzelnen Körner von unregelmäßiger Form sind. Das Reflexionsvermögen ist nur wenig höher als bei gediegenem Arsen. Das Mineral weist keine Spaltbarkeit auf. Die Härte (ausgedrückt in der Mohs'schen Härteskala) ist 3—3,5. Spezifisches Gewicht ist 6,7. Dieser Wert ist nicht genau feststellbar, da man die Verunreinigungen von Löllingit und Kupferglanz nicht entfernen kann. Die diagnostische Ätzung: HNO_3 1:1 posit., HCl 1:1 posit., FeCl_3 20% posit., HgCl_2 5% negat. (posit.), KOH 40% negat., KCN negat.

Beim Erhitzen zerfällt das Mineral unter seinem Schmelzpunkt in die Verbindung Cu_2As und eine nicht identifizierte Phase, die im Mikroskop weiß erscheint. Die chemische Analyse ergab folgende Ergebnisse (Durchschnitt zweier Bestimmungen):

Cu	41,39%
As	43,30
Fe	5,13
Ag	1,96
Co	0,79
S	2,73
CaO	2,72
CO_2	2,13
	<hr/>
	100,15%

Nach dem Abzug des CaCO_3 und Verrechnen des Eisens mit Kobalt als $(\text{Fe}, \text{Co})\text{As}_2$, ferner des Schwefels als Cu_2S (die Anwesenheit aller dieser Mineralien wurde in dem untersuchten Material sowohl erzmikroskopisch als auch röntgenographisch festgestellt) wurden die oben angeführten Werte auf 100% umgerechnet. Die auf diese Weise bearbeitete Analyse ergab:

As	45,82%
Cu	50,91
Ag	3,27
	<hr/>
	100,00%

Dieses Ergebnis entspricht der Formel $(\text{Cu}, \text{Ag})_{1,36}\text{As}_1$, oder in ganzen Zahlen ausgedrückt der Formel $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{As}_3$, evtl. $(\text{Cu}, \text{Ag})_{11}\text{As}_8$.

Die intensiven Interferenzlinien des Pulverdiagrammes sind: 9 — 1,998, 9 — 1,957, 7 — 1,910, 10 — 1,870, 5 — 1,787, 6 — 1,352, 6 — 1,225, 10 — 1,182 Å. Auf Grund der Pulveraufnahme wurde Novákit als tetragonal bestimmt. Die Elementarzelle mit $a_0 = 8,20_6$ Å und $c_0 = 11,88$ Å kann auch als pseudokubisch mit $a_0 \cdot \sqrt{2} = 11,60$ Å betrachtet werden. Das Mineral wurde zu Ehren des Herrn Prof. Dr. Jiří Novák, Professor der Mineralogie an der Karls-Universität in Prag, benannt.

Praha, Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Kutná Hora, Institut für Erzforschung.

Geochemisches Symposium

Von der Kommission für Geochemie der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird in Göttingen am 21. und 22. August 1959 ein Symposium (Diskussionstagung) abgehalten werden, an das sich am 23. und 24. August Exkursionen anschließen.

Die Verhandlungsgegenstände sind:

1. Stabile Isotope in der Geochemie
2. Langlebige natürliche Isotope
3. Geochemie der Halogene
4. Biogeochemie

Es werden einführende Vorträge gehalten, für die zu 1. Rankama, zu 2. Harrison Brown, zu 3. Correns und zu 4. Oparin und Urey vorgesehen sind. Diese Vortragenden werden weitere Redner auffordern.

Als Exkursionsziele sind an einem Tag der Harz und am anderen die Zechsteinsalzlagern an der Werra vorgesehen.

Die örtliche Organisation hat Prof. Dr. Correns, Sediment-petrographisches Institut, Göttingen, Lotzestraße 13.

Buchbesprechungen

Mückenhausen, E., Die wichtigsten Böden der Bundesrepublik Deutschland. Wiss. Schriftenreihe des AID, Bad Godesberg, Heft XIV, 146 S. Als Bibliotheksausgabe in Ganzleinen 28,— DM.

Mit dem vorliegenden Heft gibt einer unserer führenden Bodengenetiker einen unübertrefflichen Überblick über die Böden der Bundesrepublik. Von sachkundiger Hand sind von typischen Standorten 60 Profile ausgewählt und systematisch eingegliedert. Diese Profile sind nach Aquarellen angefertigt, anschaulich und eindrucksvoll dargestellt und unter Beschränkung auf das Wesentliche beschrieben worden. Beigefügte Erläuterungen umfassen in gleicher knapper und präziser Darstellung neben Eigenschaften und Analysendaten jeweils Entstehung, Verbreitung und landwirtschaftliche und forstliche Nutzung. Durch die umsichtige Art der Auswahl und die umfassende, systematische Art der Darstellung erfüllt das Heft nicht nur den ursprünglichen Zweck, die Kenntnis vom Boden weiteren Kreisen zugänglich zu machen, sondern es dient ebenso vortrefflich der Lehre sowie künftigen Arbeiten der Kartierung und Forschung. Daneben wird jeder, der die Entwicklung der Bodengenetik nicht von Tag zu Tag verfolgen kann und von dem Gewirr der Typen, Subtypen, Varietäten und Lokalformen erdrückt zu werden scheint, für die kurze, vereinfachte Darstellung der Systematik deutscher Böden dankbar sein und sich gern an die sachkundig ausgewählten Profile als konkrete Beispiele halten, die auch für eine künftige Bodenkunde Deutschlands das Gerüst darstellen werden.

G. Michael, Jena.

Schumann, H., Einführung in die Gesteinswelt. Für Freunde und Studierende der Geographie, Geologie, Mineralogie, Baukunde und Landwirtschaft. XI und 189 Seiten mit 52 Abbildungen und 25 Tabellen. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1957. Preis geb. 9,30 DM.

Es ist erfreulich, daß die „Einführung“ des Verfassers einen solchen Zuspruch gefunden hat, daß sich jetzt eine zweite Auflage notwendig gemacht hat. In der Übermittlung von mineralogischen und petrographischen Kenntnissen an die Oberschüler versagen in den meisten Fällen die Oberschulen vollständig. Die meisten Neuinmatrikulierten erfahren überhaupt erst auf der Universität, daß es eine Wissenschaft der Mineralogie und Petrographie gibt und daß diesen beiden Wissenschaften

auch für die Praxis eine recht erhebliche Bedeutung zukommt. Jeder taugliche Versuch, hier Wandlung zu schaffen, ist daher zu begrüßen, damit die gefährlich klein gewordene Zahl junger Menschen, die als Nachwuchs für unsere Wissenschaft in Frage kommen, sich wieder vergrößert.

In der zweiten Auflage sind gegenüber der ersten weder dem Umfang wie der Anordnung des Stoffes nach wesentliche Änderungen vorgenommen worden. In drei Hauptteilen werden die hauptsächlichsten magmatischen, sedimentären und metamorphen gesteinsbildenden Mineralien und Gesteine besprochen. Für eine weitere Auflage wäre zu empfehlen, auch den kosmischen Mineralien und Gesteinen, den Meteoriten, die sich ja zur Zeit wieder eines größeren Interesses erfreuen, ein kurzes Kapitel zu widmen.

Im Anhang werden einige Definitiven gegeben sowie eine Anzahl Tabellen gebracht: eine über die Ritzhärte, eine geologische Zeittafel, eine mit der Einordnung einiger im Text erwähnter Gesteinstypen in das erdgeschichtliche Schema, weiter eine Übersicht über die 42 im Text erwähnten Minerale und eine solche über die 50 erwähnten Gesteine. Den Abschluß bildet eine Zusammenstellung der wichtigsten deutschsprachlichen Einführungen und Lehrbücher der Mineralogie, Petrographie und der Geologie von Deutschland sowie ein Quellennachweis für die im Text angeführten chemischen und mineralogischen Gesteinsanalysen, ein Namens- und ein Sachverzeichnis.

In der Einleitung und auch sonst im Text geht der Verfasser erfreulicherweise recht oft auf die Beziehungen der Mineral- und Gesteinswelt zur Geschichte unserer Kultur und Zivilisation ein, auch die Erklärung der Mineral- und Gesteinsnamen und sonstige historische Belange werden oft gebracht. Nicht übereinstimmen kann der Referent mit der Begründung des Verfassers, warum er seinem Büchlein nur wenig Bilder beigegeben hat. Gute Abbildungen leiten gerade in dem angesprochenen Leserkreis oft mehr zu eigenen Beobachtungen hin als noch so schöne Schilderungen. Einige Unklarheiten im Text können bei einer Neuaufgabe leicht beseitigt werden.

Drucktechnisch ist das Buch als recht gut zu bezeichnen, der Preis erscheint angemessen, so daß es auch von diesem Gesichtspunkt aus durchaus zu empfehlen ist.

F. Heide

Danburit im Zechstein des Südharz

Von **H. Budzinski**, Jena, **R. Langbein**, Jena und **E. Stolle**,
Sondershausen

Mit 6 Abbildungen im Text und Tafel X/XI

Inhaltsübersicht

- I. Einleitung
- II. Geologisch-mineralogische Beschreibung der Danburitfundpunkte
 - A. Das Bleicheröder Vorkommen
 - B. Das Kleinbodunger Vorkommen
 - C. Das Ascheröder Vorkommen
- III. Betrachtungen zur Genese des Danburits
- IV. Zusammenfassung
- V. Literaturverzeichnis

I. Einleitung

Von einem Danburitfund im Kaliwerk „Karl Liebknecht“, Bleicherode, wurde die Fachwelt durch R. Kühn und A. Baar (9)¹⁾ unterrichtet. Der Danburit ist ein Borsilikat von der chemischen Zusammensetzung $\text{CaB}_2(\text{SiO}_4)_2$. Das Mineral war bisher nur in pegmatitisch-pneumatolytischen und hydrothermalen Paragenesen angetroffen worden. Jedoch schon C. S. Hurlbut und R. E. Taylor (7) beschrieben sein Auftreten im Bohrschlamm einer Solebohrung in Louisiana, USA; von N. R. Goodman (4) wurde Danburit in den Gipsen von Nova Scottia und von J. J. Jarshemskij (8) in den Gipsgesteinen der Inder-Erhebung gefunden. Der letztgenannte Verfasser vertritt dort auch die Möglichkeit einer wässrigen Entstehung von Danburit. Nun haben sich zu dem benannten erstmaligen Vorkommen des seltenen Minerals im deutschen Zechstein im Raum westlich Bleicherode zwei neue Aufschlüsse gesellt, die durch eine Unter- und eine Übertagebohrung getätigt wurden. Sie gaben Anlaß, das Problem der Danburitentstehung im Zechstein erneut aufzugreifen. Eine ausgedehnte Untersuchung der geologischen und mineralogischen Situation des Bleicheröder Vorkommens führte zu anderen Ergebnissen, als sie von R. Kühn und A. Baar (9) mitgeteilt wurden. Die neu erarbeitete Deutung wird durch den Befund der jüngsten Danburitvorkommen weitgehend gestützt. Eine Reihe interessanter Feststellungen konnten zwar zu einer Aufhellung

¹⁾ Die Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

auch sonstiger allgemeiner salzgenetischer Fragen beitragen, doch wurde eine diesbezügliche Auswertung der Untersuchungsergebnisse auf ein für das eigentliche Danburitproblem notwendiges Maß beschränkt.

Die Untersuchung und Beschreibung des Kleinbodunger und Ascheröder Vorkommens führte Dipl.-Min. R. Langbein vom Geologischen Dienst Jena durch. Die geologische Bearbeitung des Bleicheröder Fundpunktes erfolgte durch Dipl.-Geol. Dr. E. Stolle von der Zentralen Forschungsstelle für die Kaliindustrie, Sondershausen, wo auch die chemischen Analysen angefertigt wurden. Dipl.-Min. H. Budzinski vom Mineralogischen Institut der Universität Jena ergänzte die letzteren Untersuchungen durch eine mineralogisch-petrographische Bearbeitung. Zur Identifizierung des Danburits aller Fundorte wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt und mit Danburit von Danbury in Connecticut verglichen. Für die Herstellung der Röntgendiagramme sind die Verfasser Herrn Dipl.-Phys. W. Götz, Mineralogisches Institut Jena, zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. F. Heide gebührt besonderer Dank für wertvolle Beratung und die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

II. Geologisch-mineralogische Beschreibung der Danburitfundpunkte

Bei der Bearbeitung der Danburitvorkommen wurden die angrenzenden Salzgesteine mit in die Untersuchung einbezogen. Es handelt sich dabei um petrographisch verschieden ausgebildete Schichten des Basalanhydrits, der in seiner oberen Partie Danburitknöllchen führt, und um den liegenden Teil des Steinsalzes der Staßfurtserie. Über das Vorkommen von Ascherode lassen sich, bedingt durch den nur punktförmigen Aufschluß, lediglich kurze Angaben über die nähere Umgebung des danburitführenden Anhydritgesteins machen.

A. Das Bleicheröder Vorkommen

Der in der Literatur bereits bekannte Danburitfundpunkt im Südfeld des VEB Kaliwerk „Karl Liebknecht“, Bleicherode, liegt im Bereich einer breiten Schichtenaufsattelung. Er befindet sich auf dem östlichen Teil einer Sattelzone, die der Bleicheröder Mulde in 1,5—2 km Abstand nördlich vorgelagert ist und sich von den Crajaer Schächten bis in das Südfeld der Grube Bleicherode bei ostwärtigem Achsenfallen und etwas fiederartiger Staffelung erstreckt. Die Sattelzone setzt über verschiedene Faziesbereiche des Kalilagers hinweg. In Abb. 1 sind die Faziesverhältnisse und der Verlauf der Sattelachsen der wichtigeren Aufsattelungen im Grubenfeld Bleicherode dargestellt. Die erwähnte Sattelzone quert im Bereich des Bleicheröder Südfeldes, das durch günstige Strecken- und UT-Bohrungsaufschlüsse eine umfassende Untersuchung begünstigt, den nördlichen Teil einer ausgedehnten Lagervertaubung, welche jedoch noch von einer Anzahl weiterer Sättel und Mulden durchzogen wird.

Nicht bestätigt werden konnte die von R. Kühn und A. Baar (9) getroffene Feststellung: „Die Vertaubung bildet den Kern einer herzynisch streichenden Umbildungszone, in deren nordwestlichem Teil ebenfalls größere Vertaubungen seit längerer Zeit bekannt sind.“ Die Südfeld-

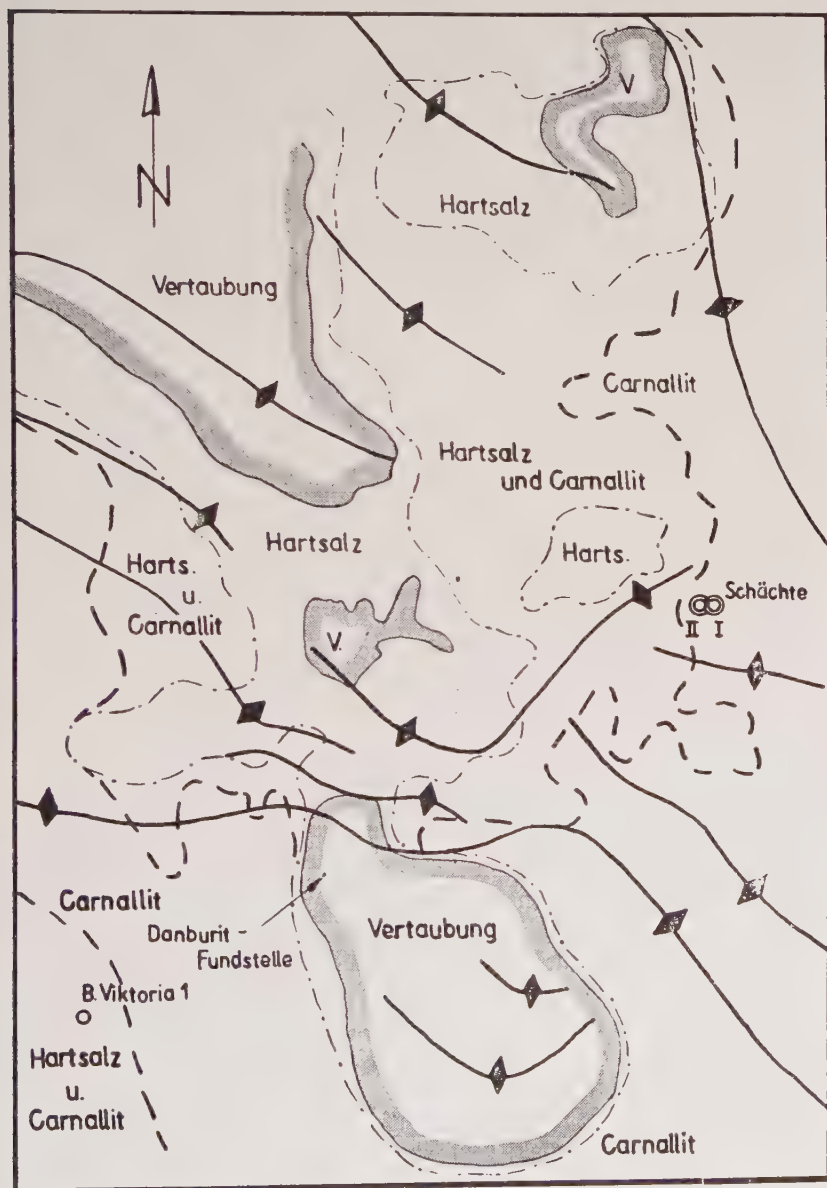


Abb. 1. Fazies und Tektonik des Kalilagers im Grubenfeld Bleicherode
Maßstab ca. 1 : 28 000

vertaubung liegt südsüdöstlich, fast südlich, besagter Vertaubungen, so daß von einer Anordnung in herzynischer Richtung keine Rede sein kann. Die Nordwestfeld-Vertaubung aber stellt nur einen relativ kleinen, zungenförmig nach Südosten gerichteten Ausläufer eines riesigen Vertaubungsgebietes dar, das sich bis weit nördlich und westlich der Grubenfelder von Kleinbodungen und Craja-Sollstedt erstreckt, ohne allgemein an spezielle tektonische Strukturen gebunden zu sein. Der Verlauf der angrenzenden Hartsalz- und Mischfaziesgürtel ist nur gelegentlich auf relativ kleine Abschnitte an die herzynische Richtung gebunden und läßt unmittelbare Zusammenhänge mit der Tektonik ebenfalls nicht erkennen.

Innerhalb der Bleicheröder Südfeldvertaubung tritt in einem Niveau etwa 3,5 m unter der 1. Unstrutbank Trümmercarnallit in einer Mächtigkeit von 1 bis 2 m auf. Die Einlagerung hält von den im Süden, Südosten und Osten angefahrenen carnallitischen Randgebieten auf über 500 m in die Vertaubung hinein aus. R. Kühn und A. Baar (9) nehmen an, „daß diese Carnallite aus dem carnallitischen Randgebiet der Umbildungszone weit in diese hinein verpreßt wurden, nachdem durch die Auslaugung der Kalisalze in der Umbildungszone ein Volumenschwund eintrat“. Eingehende tektonische Untersuchungen erbrachten jedoch die Erkenntnis, daß die Einpressung von Bereichen her erfolgte, wo die disharmonische Faltung des Salzgebirges zu einer stärkeren Annäherung von Basalanhydritaufsattelungen und Salztoneinmuldungen und gleichzeitig zu mehr oder weniger weitgehender Verdrängung der zwischenengelagerten Salze führte. Einige flache Über- bzw. Unterschiebungen fanden in dem verpreßten Carnallit ideale Bewegungsbahnen. Die ganze Art des Carnallitauftretens läßt auf ausschließlich tektonische Ursachen der Mobilisation schließen. Unter einer Salztoneinmuldung, durch die die gesamte Lagerhangendgruppe seitlich weggepreßt ist, weist der Carnallit eine unbeeinflusste Mächtigkeit bei ruhiger Lagerung auf. Es dokumentiert sich darin, daß die Carnalliteinpressung sogar erst bei relativ späten tektonischen Bewegungen erfolgt ist. In der Abb. 1 blieben diese verpreßten Carnallitvorkommen unberücksichtigt. Die NW-Begrenzung des von Süden und Südosten in die Südfeldvertaubung hineinreichenden Carnallites verläuft etwa in SW—NE-Richtung mitten durch die Vertaubung. Ein unmittelbarer Zusammenhang mit den kaliführenden Schichten an der Danburitfundstelle besteht somit nicht.

Hinweise auf eine Laugenzirkulation während oder nach den tektonischen Bewegungen konnten im Grubenfeld nur in äußerst beschränktem Umfang gefunden werden. Die von R. Kühn und A. Baar (9) erwähnte teilweise Umwandlung des verpreßten Carnallits in Sylvinit oder völlige Vertaubung beschränkt sich auf ein unbedeutendes Vorkommen am Rand der Nordwestfeld-Vertaubung. In der Südfeld-Vertaubung wurde wahrscheinlich die 1—2 dm starke Kieseritimprägnierungszone des Steinsalzes im Liegenden und Hangenden des Carnallits fälschlicherweise als nachträglich vertaubter Carnallit angesehen. Die geologische

Situation im Bereich der Danburitfundstelle ist in den Abb. 2, 3 und 5 dargestellt. Die Abb. 2 zeigt die Lage der Aufschlüsse im Bereich der Danburitfundstelle, die Abb. 3 und 5 geben die geologische Situation der überlagernden Schichten des Staßfurt-Steinsalzes in Nähe des Fundortes wieder. Die Schichten des Staßfurt-Steinsalzes fallen flach nach SW ein, gehen mit Annäherung an den danburitführenden Basalanhydritsattel in eine nahezu horizontale Lagerung über, um in der Nähe des Anhydrites stark nach oben abzubiegen. Am Gabelpunkt der 1. und 2. Strecke in Richtung Craja ist eine flache Überschiebung aufgeschlossen, durch die zugleich eine Scholle der Lagerliedendgruppe mit der 5. und 6. Unstrutbank bis ins Streckenniveau herabgequetscht wurde (Abb. 5). NE-lich der nur wenige Meter mächtigen Stauch- und Ruschelzone stellt sich

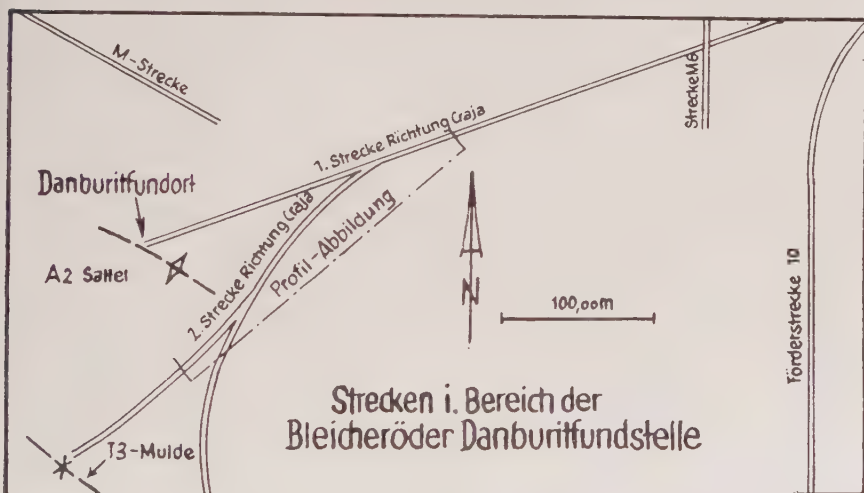


Abb. 2

bald wieder ruhiges, gleichmäßig flaches Einfallen der Schichten nach SW ein. Etwa 200 m weiter NE-lich taucht ein Tonlöser aus der Sohle auf, der mit einem südlich der Überschiebung in die Firste gehenden Löser (siehe Abb. 5) identisch sein dürfte. Da eine Salzanschoppung allgemein nicht erkennbar ist, würde man bei Negierung der Überschiebung zu einer ganz unwahrscheinlich hohen Steinsalzmächtigkeit gelangen. Durch Hochbohrungen aus der 1. Strecke in Richtung Craja (in nord-östlicher Verlängerung des Profils in Abb. 5) ist jedoch eine unverändert flache Lagerung des Grauen Salztone und somit eine gleichbleibend normale Mächtigkeit des Staßfurt-Steinsalzes direkt nachgewiesen. Wenige Meter oberhalb der Überschiebung wurden im tiefen Staßfurt-Steinsalz schichtige Sylvineinlagerungen festgestellt (siehe Abb. 5). Die sylvinführende Partie ist ca. 1,50 m mächtig. Ihre Liegend- und Hangendbegrenzungen sind nicht sehr scharf. Im südwestlichen Teil der 1. Strecke

in Richtung Craja (Abb. 3) ist die sylvinführende Schicht auf wenige cm zusammengeschrumpft. Sie verläuft im Sohlenniveau, vertaubt jedoch bald gänzlich und hebt sich dann binnen weniger Meter bis über Firstenniveau heraus. Die etwa 4 m mächtige liegende Steinsalzpartie mit einem

1. Strecke in Richtung Craja Danburitfundort

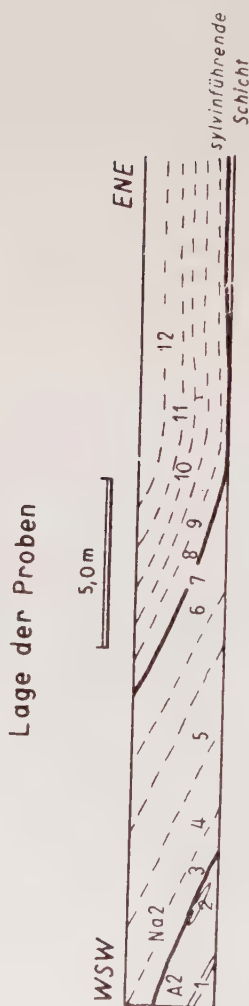


Abb. 3

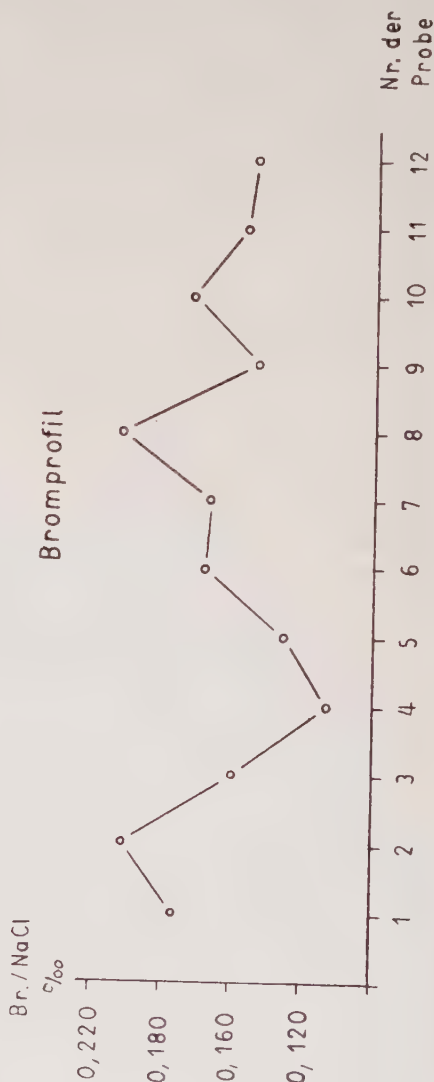
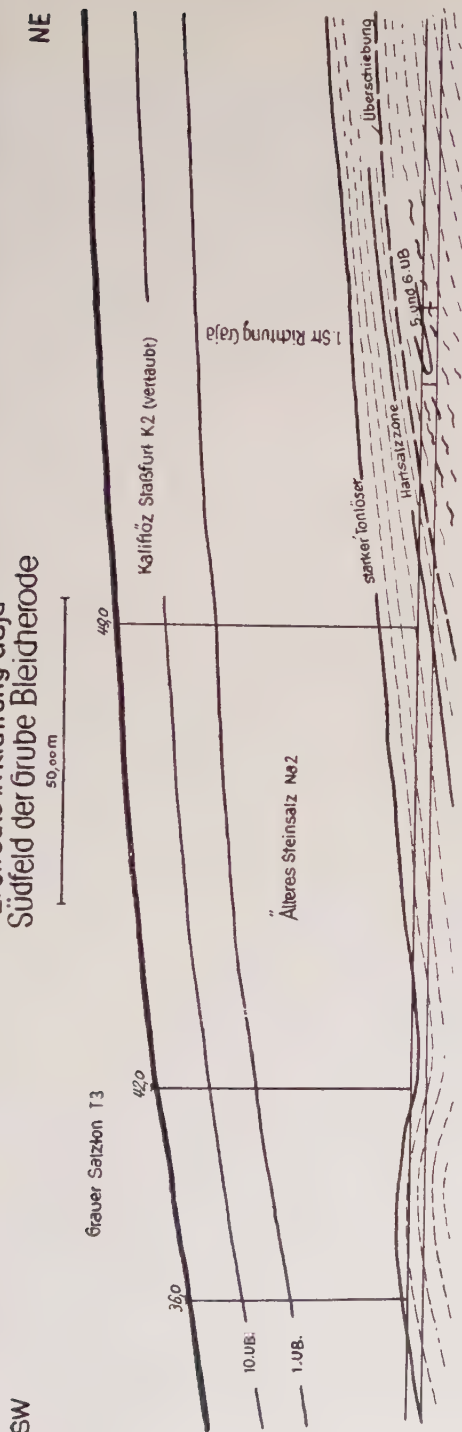


Abb. 4

unter 0,120 ‰ liegenden Bromgehalt lagert SW-lich dieser flachen Mulde dem Basalanhydrit direkt auf. Ebenfalls ähnliche Bromwerte zeigt das Staßfurt-Steinsalz unmittelbar unterhalb der sylvinführenden Zone in der 2. Strecke Richtung Craja, doch folgen darunter wieder Partien mit bedeutend höheren Bromgehalten. Die in beiden Strecken getroffenen

2. Strecke in Richtung Graja Südfeld der Grube Bleicherode



Feststellungen gestatten die Annahme, daß die unteren Partien des Staßfurt-Steinsalzes nördlich der Anhydritkuppe vom Basalanhydrit abgesichert und durch eine relativ flachliegende Störung höheren Steinsalzpartien aufgeschoben sind. Solche disharmonischen Bewegungen des Steinsalzes wurden durch unregelmäßige Verteilung von Anhydritkuppen im Südfeld besonders begünstigt. Die angefahrne Basalanhydritkuppe wurde mit einer Craelius-Bohrung durchörtert. Tafel X, Abb. 1 zeigt einen Bohrkern, der aus feinkörnigem Anhydrit besteht und mit Steinsalzschiefern durchsetzt ist. Die weißen Knöllchen bestehen aus Danburit.

Die in der näheren Umgebung der Danburitfundstelle anstehenden Salzgesteine lassen sich folgendermaßen charakterisieren: Der stratigraphisch tiefste aufgeschlossene Horizont ist der steinsalzführende Basalanhydrit der Staßfurtserie. Das blaugraue, feinkörnige Gestein ist in seinen oberen Teilen schlierig ausgebildet und wird von zahlreichen Steinsalznestern durchsetzt. Die chemische Analyse einer solchen Steinsalzlinsse ist in Tab. 1 unter Nr. 1 mitgeteilt. Nach der Tiefe zu wird der

Anal-Nr.	1	2	2 a	2 b	3	7	7 a	7 b	8
Gew.-%									
MgO	0,09	0,22	0,18	0,16	0,06	0,20	0,35	0,35	0,3
CaO	0,73	17,08	19,82	25,10	1,99	1,62	1,57	2,27	18,0
K ₂ O	0,07	1,14	1,08	0,09	0,03	4,90	5,85	0,63	0,2
Cl	59,55	32,83	29,57	23,40	57,65	59,90	56,00	56,00	32,8
SO ₃	0,83	25,80	29,62	35,98	2,89	2,43	2,83	4,07	26,0
Unl.	0,05	1,53	0,53	0,23	0,01	0,27	0,07	0,04	0,5
H ₂ O	0,21	0,10	0,10	0,21	0,09	0,19	0,53	0,51	0,5
NaCl	98	54	49	39	95	88	85	92	54
KCl	—	—	—	—	—	< 7	< 9	—	—
CaSO ₄	< 1	39	46	61	< 4	< 3	< 3	< 4	42
K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ . .	} < 1	< 3	< 3	< 2	< 1	< 3	< 4	< 4	< 4
2 CaSO ₄ · 2 H ₂ O . .									
3 K ₂ SO ₄ · Na ₂ SO ₄ .	—	< 2	< 2	—	—	—	—	—	—

Anhydrit massiger und kompakter. Er liegt in der 1. Strecke Richtung Craja in einer schwach bituminösen Entwicklung vor. Öfters lassen sich im Dünnschliff Sphärolithe erkennen, zwischen den einzelnen Anhydritkörnern findet man kleine idiomorphe Dolomitromboeder und untergeordnet tonige Substanz. Die Danburitknöllchen, die in diesem Gebiet auftreten, sitzen über mehrere Meter verteilt im Anhydrit. Selten findet man auch ein Kügelchen in den Steinsalzschiefern und im Steinsalz an der Grenze Basalanhydrit — Staßfurt-Steinsalz. Die kugeligen Danburitanhäufungen erreichen eine Größe bis zu 1 cm Durchmesser. Bei genauer Durchsicht der Proben stellt man fest, daß die tonigen Partien sie häufiger führen. Auch im Dünnschliff kann man um die Kügelchen eine schwach tonig-bituminöse Zone beobachten (Tafel XI, Abb. 4). Die Knöllchen werden von mikroskopisch gerade noch feststellbaren Danburitkriställchen aufgebaut (Tafel XI, Abb. 3). Sie sind leistenförmig ausgebildet mit einer Länge von 10—20 μ und einer Breite von 1—3 μ . Die Enden der Leisten sind durch weitere Flächen zugespitzt. Die Schnitte sind im Dünnschliff farblos, löschen gerade aus und zeigen zwischen gekreuzten Nicols das Grau der ersten Ordnung. Der optische Charakter der Längsrichtung ist in allen untersuchten Schnitten negativ; nach Angabe von Rosenbusch-Mügge liegt die Achsenebene in (001). Weitere Angaben über Chemismus und Lichtbrechung finden sich bei Kühn und Baar (9).

Die Danburitprismen liegen regellos verteilt in wenig Steinsalz, stellenweise sind sie stärker gehäuft. Sie umschließen idiomorphe Steinsalzwürfelchen und werden selbst von ihnen eingeschlossen. Die Knöllchen führen neben wenig idiomorphen Dolomit- und Anhydritkriställchen ebenfalls idiomorphe Quarze, die leicht an ihren sechsseitigen Querschnitten und am optischen Verhalten erkannt werden können.

8 a	9	9 a	9 b	10	10 a	11	11 a	12	12 a	13
0,16	0,03	0,01	0,03	0,17	0,21	0,14	0,16	0,17	0,13	0,03
1,28	0,81	0,51	0,30	2,58	3,50	2,36	3,56	1,96	1,96	9,45
0,29	0,09	0,28	0,03	0,13	0,15	0,11	0,19	0,11	0,10	15,13
3,10	59,05	59,70	60,12	56,40	55,15	56,90	54,95	57,45	57,45	42,50
6,45	1,30	0,73	0,45	3,80	5,16	3,43	5,16	2,89	2,91	13,75
0,54	0,00	0,01	0,14	0,14	0,06	0,10	0,25	0,16	0,20	0,09
0,20	0,12	0,13	0,08	0,31	0,31	0,25	0,33	0,25	0,24	0,43
1	97	99	99	92	90	94	91	95	95	52
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24
6	< 2	< 1	< 1	< 6	< 8	< 6	< 8	< 3	< 3	23
< 2	< 1	< 1	< 1	< 2	< 3	< 2	< 2	< 2	< 2	< 1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Im Bleicheröder Grubenfeld beschränkt sich das Vorkommen von Danburit im Basalanhydrit auf den einen Punkt. Zahlreiche weitere Basalanhydritaufschlüsse erwiesen sich bisher als frei von diesem Mineral.

Charakteristisch für das Bleicheröder Grubenfeld ist der relativ scharfe Wechsel in der petrographischen Ausbildung am Übergang von Basalanhydrit zu Staßfurt-Steinsalz. Die Schichten des Steinsalzes mit einem Anhydritgehalt von wenigen Prozenten liegen dem Anhydrit direkt auf, nur an manchen Stellen ist eine bis wenige dm mächtige Übergangsschicht vorhanden. Diese wird dann von mehr oder weniger scharfen Wechsellagerungen von Steinsalz mit Anhydrit oder teilweise auch Polyhalit aufgebaut, wobei die einzelnen Lagen einige cm mächtig sein können. Häufig findet man auch Polyhalitlinsen an der Oberkante des Basalanhydrites. Sie bestehen aus feinkörnigem, dichtem Polyhalit von rotbrauner Farbe. Steinsalz und Anhydrit sind nur mit geringen Gehalten am Aufbau dieses Gesteins beteiligt. Die Polyhalitlinsen können eine Stärke bis zu einigen dm erreichen und sich über mehrere Meter am Anhydrit hinziehen. Die untere Grenze dieser linsenförmigen Polyhalitanhäufungen ist insofern nicht so auffällig, da der angrenzende Anhydrit die gleiche feinkörnige bis dichte Ausbildung zeigt. Die Grenze gegen das Staßfurt-Steinsalz ist scharf. In der Nähe des Polyhalites ist das Steinsalz häufig gelb bis orange gefärbt. Solche Polyhalitlinsen findet man auch in den tieferen Schichten des Staßfurt-Steinsalzes und im Basalanhydrit.

Im Gebiet der beiden Strecken Richtung Craja ist eine wenige dm betragende Übergangsschicht vorhanden. Sie ist ebenso wie der unterlagernde Basalanhydrit verschwommen schlierig ausgebildet. Der Anhydritgehalt dieser Schichten beträgt 40—60% (siehe Analyse 2, 2 a, 2 b in Tab. 1).

Die chemischen Analysen dieser Übergangsschicht ergaben einen geringen K_2O -Gehalt. Dünnschliffuntersuchungen zeigten, daß ein Teil des Kaliums von Polyhalit geliefert wird, während der Rest an Glaserit ($3 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) gebunden ist. Der Glaserit tritt in kleinen idiomorphen Rhombodern auf. Diese sitzen zusammen mit den Anhydritkristallen innerhalb der Steinsalzkörner und an deren Korngrenzen. Das Probematerial zu Analyse 2 b, dem gleichen Niveau entnommen, führte keinen Glaserit. Bei dem schlierigen Charakter ist die petrographische Wechselhaftigkeit der Schicht durchaus verständlich.

Das Staßfurt-Steinsalz im Südfeld der Bleicheröder Grube läßt fast allgemein eine Schichtung erkennen, die an den verschiedenen Stellen mehr oder weniger deutlich in Erscheinung tritt. Sie wird durch dünne, flockenartige Anhydrit-Polyhaliteinschaltungen hervorgerufen, ist jedoch oft nur im durchfallenden Licht wahrnehmbar. Die einzelnen Steinsalzlagen sind im Durchschnitt wenige cm stark. Am Stoß wird die Schichtung vor allem durch dünne Tonlöser oder feine, tonig entwickelte Lagen in Abständen von einigen dm bis zu mehreren Metern deutlich. Ansonsten ist das Staßfurt-Steinsalz grauweiß gefärbt, von mittlerer Korngröße und im allgemeinen sehr gleichmäßig entwickelt.

In der Nähe der Danburitfundstelle liegen die tiefen Partien des Staßfurt-Steinsalzes in einer für die Bleicheröder Grube normalen Ausbildung vor. Das grauweiße Steinsalz zeigt eine nur schwach angedeutete Schichtung und einen Chemismus, wie er in Analyse 3 in Tab. 1 mitgeteilt ist. Das Salz riecht beim Zerreiben schwach nach Kohlenwasserstoffen. 4,6 m über der Unterkante des Staßfurt-Steinsalzes ist ein stärkerer Tonlöser eingeschaltet. Dicht unterhalb des Tonlösers tritt eine wenige cm betragende Hartsalzschieht auf, die am SW-Ende der 1. Strecke Richtung Craja vertaubt (Analyse 7, 7 a und 7 b der Tab. 1). In Dünnschliffen ist nichts Auffälliges festzustellen. Rötliche, gerundete Sylvinkörner sitzen zwischen Steinsalzkristallen, wenig Anhydrit und Polyhalit sind am Aufbau des Steinsalzes beteiligt. Am Stoß und im Handstück fällt diese Lage durch ihren schwärzlich-grauen Farbton auf. Eingelagert sind rote Sylvinflocken. Ihre Begrenzungen sind nicht sehr scharf. Auf den Tonlöser folgt eine 40—60 cm starke schwärzlich-graue, anhydritreiche Steinsalzschieht (Analyse 8 und 8 a der Tab. 1). Beim Zerreiben dieses Salzes wird starker Bitumengeruch erzeugt. Das die anhydritreiche Zone überlagernde Steinsalz ist chemisch sehr rein (Analyse 9, 9 a, 9 b der Tab. 1). Auch hier ist der Geruch nach Bitumen noch vorhanden. Proben dieses Steinsalzes zeigen im durchfallenden Licht eine deutliche Schichtung. Unter der Quarzlampe leuchten einzelne Lagen dieses Steinsalzes gelb auf. Die Lagen gehen der Schichtung parallel, sind 1—3 cm stark und werden durch gleichstarke, nicht fluoreszierende Lagen voneinander getrennt. Nach Ballada (2) wird diese Farbe von paraffinbasischem Erdöl mit einem Asphaltgehalt um 0,2% verursacht. Beim Anhacken dieser Steinsalzschieht oder besser bei gegenseitigem

kräftigem Reiben zweier Salzbrocken läßt sich eine deutliche Lumineszenz beobachten. Da sich keinerlei andere Minerale im Dünnschliff finden, muß angenommen werden, daß diese Erscheinung auf dem Bitumengehalt beruht. Die nach oben folgenden Partien des Staßfurt-Steinsalzes zeigen chemisch und petrographisch keine wesentliche Abweichung von der oben beschriebenen allgemeinen Ausbildung (Analysen 10—12 a in Tab. 1). Die Probe zur Analyse 13 ist der sylvinführenden Zone in der 2. Strecke Richtung Craja entnommen. Es handelt sich hier um ein anhydritisches Hartsalz. Die Zone ist etwa 1,5 m mächtig und wird abwechselnd von Steinsalz- und Hartsalzlagen von wenigen cm bis 1 dm Stärke aufgebaut.

Für die Bromanalyse der Schichten am Danburitfundort in der 1. Strecke Richtung Craja wurde Vollanalysen-Probematerial verwendet. Für die Bromuntersuchungen des Staßfurt-Steinsalzes in der 2. Strecke Richtung Craja wurden alle 5 m im Sohlenniveau Proben entnommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 mitgeteilt und graphisch in Abb. 4 und 6 dargestellt. Liegen mehrere Analysen der gleichen Schicht vor, dann wurden zur Konstruktion der Bromkurve die Mittelwerte benutzt.

Die Bromwerte für die stratigraphisch gleichen Steinsalzlagen stimmen gut miteinander überein. Im allgemeinen zeigen die Bromgehaltskurven

Tabelle 2

Anal.-Nr.	NaCl %	Br/NaCl ‰	Anal.-Nr.	NaCl —	Br/NaCl ‰
1	98	0,174	14 ¹⁾	99	0,159
2	54	0,200	15	97	0,161
2 a	49	0,213	16	98	0,153
2 b	39	0,192	17	97	0,149
3	95	0,140	18	98	0,120
4	98	0,085	19	99	0,120
5	98	0,110	20	99	0,121
6	91	0,158	21	98	0,132
7	88	0,153	22	96	0,151
7 a	85	0,128	23	99,5	0,168
7 b	92	0,175	24	96	0,151
8	54	0,210	25	96	0,137
8 a	71	0,198	26	99	0,138
9	97	0,132	27	99	0,141
9 a	99	0,116	28	99	0,139
9 b	99	0,134	29	98	0,138
10	92	0,162	30	92	0,143
10 a	90	0,165	31	94	0,144
11	94	0,137	32	90	0,155
11 a	91	0,134	33	95	0,139
12	95	0,127	34	94	0,133
12 a	95	0,126			

¹⁾ Die Anal.-Nr. 14—34 beziehen sich auf die Proben aus der 2. Strecke in Richtung Craja ab 1. Strecke.

2. Strecke in Richtung Craja

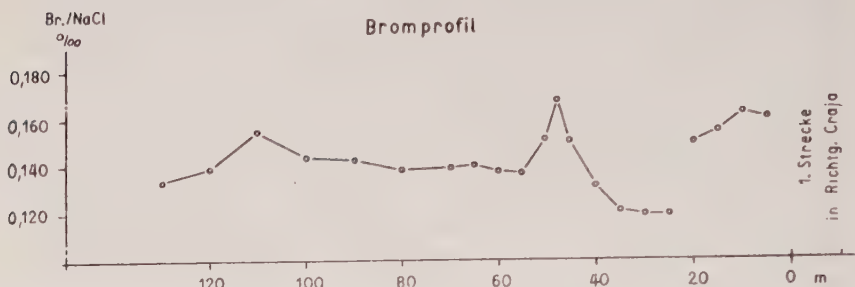


Abb. 6

des Staßfurt-Steinsalzes im Südharzgebiet den folgenden Verlauf: Sie fallen kurz über dem Basalanhydrit der Staßfurtserie deutlich ab und steigen erst dann allmählich zum Staßfurtlager hin an (vgl. auch Tab. 3). In Abb. 4 tritt außerdem in Höhe der sylvinführenden Schicht ein Maximum auf und überlagert den normalen, schwachen Anstieg. Bei genügend dichter Probenahme läßt sich dieses Maximum auch an anderen Profilen durch das Staßfurt-Steinsalz auffinden, die keine Einlagerungen von Kalimineralien enthalten. Diese Erscheinung kann als Hinweis auf eine primäre Bildung dieser Gesteine gewertet werden.

Die Abb. 6 zeigt einen ähnlichen Verlauf der Bromgehaltskurve für die Umgebung der sylvinführenden Schicht. An Stelle des zu erwartenden Anstiegs zum Basalanhydrit hin (bei 20 m) treten jedoch nach einem deutlichen Sprung plötzlich hohe Werte auf, entsprechend der im Profil (Abb. 5) zu erkennenden Liegendgruppe des Staßfurtlagers. Es ist also festzustellen, daß sich die aus geologischen Gründen anzunehmende Überschiebung in der 2. Strecke Richtung Craja auch an Hand des Verlaufs der Bromgehaltskurven nachweisen läßt.

B. Das Kleinbodunger Vorkommen

Der zweite Danburitfund wurde bei einer UT-Bohrung im Süden des neuen Baufeldes der Grube Kleinbodungen gemacht. Man befindet sich hier an der steilen Nordflanke der obengenannten Craja — Bleicheröder Sattelzone etwa 3 km nordwestlich des Bleicheröder Vorkommens. In dieser Bohrung wurden im oberen, steinsalzreichen, schlierig ausgebildeten Teil des Basalanhydrits am Übergang zum Staßfurt-Steinsalz vereinzelt bis 2 mm große Danburitknöllchen gefunden. Das Gestein ist schwach bituminös entwickelt und führt etwas Dolomit. Es zeigt eine deutliche Zweiteilung in einen liegenden, flaserig-schichtigen, dolomitreichen und einen hangenden, dolomitärmeren und steinsalzreichen, schichtungslosen Teil. Die petrographische und chemische Ausbildung des Basalanhydrits und des Staßfurt-Steinsalzes ist der von Bleicherode

analog, jedoch fehlen die Sylvineinlagerungen. Das Steinsalz ist 60 m mächtig. Das darauf folgende Kalilager liegt in Mischsalzfazies vor und ist entsprechend der Lage an einer steilen Sattelflanke stark gestört. Die tektonischen Bewegungen haben sich erst nach der Faziesdifferenzierung vollzogen, das Hartsalz an der Grenze zum Carnallit ist lebhaft gefaltet, überkippt und stellenweise abgerissen, davon ausgehend treten Carnalliteinpressungen auch in tieferen Horizonten auf. Das Hartsalz wird von senkrecht einfallenden Klüften und Schnitten durchzogen, an welche eine schwache Gasführung gebunden ist; eine chemische Beeinflussung des Nachbargesteins ist jedoch nicht davon ausgegangen, wie Dünnschliffuntersuchungen zeigten.

C. Das Ascheröder Vorkommen

Der Fund von Danburit in der Tiefbohrung Ascherode gestattet wegen des punktförmigen Aufschlusses nur eine grobe Kennzeichnung der geologischen Situation. Die Bohrung steht auf dem SW-Flügel der flach herzynisch streichenden, in Deck- und Salzgebirge deutlich ausgeprägten Bleicheröder Mulde. Die Fundstelle liegt ca. 6 km südwestlich des Kleinbodunger Vorkommens. In dieser Tiefbohrung ist der obere Teil des Basalanhydrites in ca. 5 m Mächtigkeit von den hier in großer Anzahl auftretenden Danburitknöllchen durchsetzt. Das vorliegende Gestein zeigt ebenfalls eine Zweiteilung. Der hangende Teil des Anhydrits liegt vor in der aus dem Kaliwerk Volkenroda-Pöthen bekannten und von Borchert und Baier (3) untersuchten Fazies des „Festungsanhydrits“, dessen Auftreten bis in den Raum von Sollstedt — Craja schon mehrfach beobachtet werden konnte. Der liegende Teil des Anhydrites ist dolomitreich entwickelt und feingeschichtet. Bei dem „Festungsanhydrit“ handelt es sich nach Borchert und Baier (3) um Pseudomorphosen von Anhydrit und Steinsalz sowie tonigen Dolomit nach Gips. Die Zwickelräume werden von Steinsalz ausgefüllt. Steinsalz und vor allem tonig-karbonatische Einlagerungen bilden dabei ein zonares Wachstum und die ehemaligen Kristallumrisse des Gipses ab; sie folgen im Abstand von ca. 2 mm aufeinander, der zwischengelagerte Anhydrit ist meist faserig ausgebildet. An der Grenze zu größeren Steinsalzschiefern ist die Pseudomorphosenstruktur zerstört, der Anhydrit liegt in sphärolithischen Aggregaten vor und vereinzelt finden sich Danburitknöllchen auch im Steinsalz. Die Danburitknöllchen sind bis 5 mm groß, sie sitzen vorwiegend in den tonig-dolomitischen Streifen der Pseudomorphosen oder in besonders dolomitreichen Zonen (Tafel X, Abb. 2). Dünnschliffuntersuchungen des danburitführenden Gesteines zeigten im Mineralgehalt und im petrographischen Charakter gegenüber der Bleicheröder Ausbildung kaum Abweichungen. Im Anhydritgestein sind häufig idiomorphe Dolomitrhomboeder, durch bituminöse Substanzen bräunlich gepunktet, eingeschlossen. Auch hier sind um die Danburitknöllchen deutliche tonig-bituminöse Ränder entwickelt (Tafel XI, Abb. 4).

Dort, wo diese Ränder nicht entwickelt sind, liegen Danburitprismen in den umgebenden Anhydritkristallen; dies spricht für eine gleichzeitige Bildung der Mineralien. Die Einschlüsse sind hier etwas feinkörniger und häufiger als in dem Vorkommen von Bleicherode, Quarzkristalle konnten hier nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die hangende Salzfolge der Staßfurtserie liegt in einer für den Südharz normalen Entwicklung vor; über dem geringmächtigen Staßfurt-Steinsalz folgt die Liegendgruppe in halitischer Ausbildung und dann die Hangendgruppe in vorwiegend anhydritischer Hartsalzfazies. Die überlagernde Leine-Serie ist normal ausgebildet. Die noch deutliche Schichtung und nur minimale Klüftigkeit des Grauen Salztones weisen auf das Fehlen stärkerer tektonischer Beanspruchung hin.

Eine Probe des im Basalanhydrit eingeschlossenen Steinsalzes weist einen Bromgehalt von 0,161‰ auf. Ein solcher Gehalt ist für die Basis des Staßfurt-Steinsalzes dieses Raumes im Südharzgebiet durchaus normal. Die allgemein recht hoch liegenden Bromwerte dieser Bohrung wie auch die Geringmächtigkeit des ganzen Horizontes erklären sich aus der randnahen Lage der Salzbildung, die für eine weitgehende Unterentwicklung der tieferen Partien des Staßfurt-Steinsalzes verantwortlich ist [siehe auch B a a r (1)].

Die profilmäßige Abfolge zeigt deutlich den zu erwartenden Anstieg zum Hangenden hin, so daß sekundäre Bromanreicherungen nicht anzunehmen sind. Die Erscheinung, daß der Bromgehalt an der Grenze A 2/Na 2 höher ist als in einem geringen Abstand vom Basalanhydrit, kann bei genügend dichter Probenahme an allen Profilen des Na 2 im Südharzrevier beobachtet werden. Die gleichen Verhältnisse fanden G. S c h u l z e und H. S e y f e r t (13) auch im Leine-Steinsalz an der Grenze zum Hauptanhydrit.

Tabelle 3

Abstand vom A 2 m	NaCl %	Br im NaCl ‰	Stratigraphischer Horizont
0	95,1	0,132	Staßfurt-Steinsalz
2	87,8	0,115	
4	94,5	0,132	
6	96,6	0,131	
8	95,1	0,139	
10,5	95,7	0,139	
12	91,6	0,152	
14	91,6	0,153	
16	87,2	0,146	
18	80,2	0,153	
20	88,4	0,153	
30	88,9	0,161	
40	96,0	0,210	
50	94,8	0,270	untere Liegendgruppe obere Liegendgruppe Hangendgruppe Decksteinsalz
60	81,8	0,344	

III. Betrachtungen zur Genese des Danburites

Die beiden neuen Fundpunkte von Danburit im Basalanhydrit des Südharngebietes zeigen, daß das Mineral in enger Beziehung zur Entwicklung und Bildung der Salzgesteine dieses Spezialbeckens steht. Bei dem Mangel an Aufschlüssen der entsprechenden Gesteine und bei dem relativ unauffälligen Auftreten des Danburits ist dessen so spätes Bekanntwerden durchaus nicht verwunderlich, sondern gut zu erklären. Ein Zusammenhang der Genese mit der Tektonik oder der Faziesdifferenz des Kalilagers konnte nicht festgestellt werden. Die durch R. Kühn und A. Baar (9) für die Entstehung des Danburits angegebenen Deutungen und Feststellungen werden durch die vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt. Vielmehr konnte durch geologische und mineralogische Untersuchungen nachgewiesen werden, daß es sich bei dem danburitführenden Gestein der Bleicheröder Grube um Basalanhydrit handelt, nicht aber um vertautes Lagergestein. Gestützt wird dieser Befund durch die beiden anderen Danburitvorkommen im Basalanhydrit des Bleicheröder Raumes. Die geologischen Verhältnisse und die petrographische Ausbildung des Staßfurt-Steinsalzes ergaben keine Anhaltspunkte für eine umfangreiche Steinsalzneubildung. Die relativ hohen Bromwerte in den tiefsten Schichten des Staßfurt-Steinsalzes stehen nach Auffassung der Verfasser mit der speziellen Entwicklung der Salzfolge im Südharnbecken im Zusammenhang. Eine Deutung dieser hohen Bromwerte durch nachträgliche Laugeneinwirkung läßt sich bei dem Fehlen anderer typischer Erscheinungen für Laugenbewegungen schwer rechtfertigen. Eine eingehende Untersuchung der kaliführenden Schichten des Staßfurt-Steinsalzes erbrachte ebenfalls nicht den Beweis einer sekundären Natur. Die Möglichkeit, daß es sich hier um eine primäre Bildung handelt, wird einerseits durch den geringen Polyhalitgehalt des geschichteten Staßfurt-Steinsalzes gestützt. Der Polyhalit sitzt in winzigen Körnern als Einschluß in den Steinsalzkristallen. Andererseits läßt sich das linsenartige Auftreten der Kalimineralien und der geringmächtigen Hartsalzgesteine sowie ihr mitunter völliges Abgeschlossensein durch die Annahme einer primären Entstehung einfach deuten. In der Förderstrecke A des nördlichen Grubenfeldes von Bleicherode zeigt eine Polyhalitlinse an der Grenze von Basalanhydrit zu Staßfurt-Steinsalz eine deutliche tektonische Beanspruchung. Dies spricht ebenfalls für eine primäre, zumindest prätektonische Entstehung des Polyhalits. Hinzu kommen die relative Konstanz der Bromgehalte in jeweils gleichen stratigraphischen Niveaus, ferner der gleichartige Verlauf der Bromkurven im Bereich des Basalanhydrits und der Bank mit Sylvineinlagerungen. Auch die verbreitete Erhaltung einer Feinschichtung und die speziell sogar durch Bitumeneinlagerungen bedingte Schichtung sprechen gegen starke Umbildungsprozesse. Die Bitumenführung des Basalanhydrits und des Staßfurt-Steinsalzes ist auf Einschwemmung und Einbettung organischer Substanz

(fettreiche Algen) in ein sauerstoffreies Milieu am Boden des Laugenmeeres und entsprechend verlaufende Umsetzungsvorgänge zurückzuführen. Die sich bildenden Bitumina werden bei Entstehung der Salzgesteine in diese eingeschlossen, so daß es sich also bei denselben um eine primäre Bitumenführung handelt [siehe F. Lotze (11)].

Abschließend kann gesagt werden, daß nach Ansicht der Verfasser die Bildung der Salzgesteine des Südharzbeckens anders verlaufen ist, als die bisher in der Literatur mitgeteilten Erkenntnisse und Anschauungen erwarten lassen. Nach Auffassung der Verfasser sind für die Diskrepanzen zwischen den wirklichen und den nach der klassischen Theorie zu erwartenden Mächtigkeiten und petrographischen Ausbildungen vorwiegend primäre Ursachen verantwortlich zu machen. Inwieweit an den Laugendifferenzierungen und Modifizierungen der Sedimente des Zechsteinbeckens auch Festlandszuflüsse beteiligt waren, bedarf noch weiterer eingehender Untersuchungen. Auch in welcher Weise das Br/Cl- und das B/Cl-Verhältnis dabei beeinflußt werden, läßt sich noch nicht übersehen. Aus der Literatur ist bekannt, daß das B/Cl-Verhältnis in Salzseen auf $6,1 \cdot 10^{-4}$ gegenüber $2,4 \cdot 10^{-4}$ im Meerwasser ansteigen kann [S a u k o w (12)]. Nach Untersuchungen von F. Heide und A. Thiele (6) beträgt das B/Cl-Verhältnis im Saalewasser von Göschwitz sogar $1,8 \cdot 10^{-3}$. Auch schon Meerwasserkonzentrationen können zu Anreicherungen im Sediment führen. Nach G. Linck (10) enthält Salzton mehr als 0,5% Borsäure, nach Angaben von V. M. Goldschmidt (5) kann der Gehalt bis 1,44% ansteigen; der letztere Autor untersuchte auch einen Zechsteindolomit aus Sondershausen, der das Mittel aus den übrigen untersuchten Dolomiten um das Hundertfache überragt.

Das zur Bildung des Danburits benötigte Bor ist zweifelsohne durch den Borgehalt der Mutterlaugen gegeben. Bei welchem B/Cl-Verhältnis das Erscheinen von Bormineralien in den Anhydritgesteinen möglich ist (R. Langbein hat im Basalanhydrit von Bleicherode auch schlierig-schichtig angeordnete Borazitkristalle gefunden), läßt sich bei den fehlenden Unterlagen über die Löslichkeiten dieser Minerale im Meerwasser nicht angeben. Untersuchungen über die wässrige Synthese dieser Verbindungen würden das Bild über die Vorgänge im Laugenmeer zur Zeit der Salzbildung bedeutend erweitern.

Die Feinkörnigkeit und die Mineralassoziation des Danburits, seine Bindung an tonig-dolomitische Lagen im Anhydrit sowie sein Vorkommen innerhalb von Gips pseudomorphosen, ferner auch die Struktur der Anhydritgesteine selbst sprechen für eine primäre, wässrige Bildung.

IV. Zusammenfassung

1. Es werden zwei neue Vorkommen von Danburit im Basalanhydrit der Staßfurtserie des Südharz-Zechsteinbeckens beschrieben. Die Fundpunkte Kleinbodungen (nordwestlich Bleicherode) und Asche-

rode (südwestlich Sollstedt) sind an die steinsalzreichen Anhydritgesteine (z. T. Festungsanhydrit) des oberen Teils des Basalanhydrits gebunden.

2. Das bereits bekannte Vorkommen von Bleicherode erfährt in diesem Zusammenhang eine erneute Untersuchung. Dabei wird nachgewiesen, daß auch hier der Danburit an den Basalanhydrit der Staßfurtserie gebunden ist. Ein Zusammenhang mit Tektonik, Laugenwanderungen und Umbildungsvorgängen des Staßfurt-Flözes konnte nicht festgestellt werden.
3. In allen diesen Vorkommen tritt der Danburit in Form kleiner, bis 1 cm großer, weißer, rundlicher Knöllchen auf. Sie sind bevorzugt an tonig-dolomitische Einlagerungen im Anhydritgestein gebunden. Nur gelegentlich finden sich Danburitknöllchen in Steinsalzeinschlüssen.
4. Auf Grund der geologischen und petrographischen Situation der Vorkommen wird eine wässrige Bildung des Danburits für wahrscheinlich erachtet. Zur Klärung der Herkunft der erforderlichen Borsäureanreicherungen werden gewisse Differenzierungen in den Mutterlaugen in Betracht gezogen.

V. Literatur

1. Baar, A., Untersuchungen des Bromgehalts im Zechsteinsalz. *Bergbau-technik* **4**, 284 (1954).
 2. Ballada, A., Über die Verwendung der Analysen-Quarzlampe in der Mineralöl-Industrie. *Petroleum* **31**, H. 48, 11 (1935).
 3. Borchert, H., und Baier, E., Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen. *N. Jb. Min., Abh.* **86**, 103 (1953).
 4. Goodman, N. R., Die Geologie des Neu-Schottland-Gipses. *Canad. Mining metallurg. Bull.* **47**, 75 (1954).
 5. Goldschmidt, V. M., und Peters, C. I., Zur Geochemie des Bors II. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* 529 (1932).
 6. Heide, F., und Thiele, A., Über den Borgehalt des Saalewassers. *Die Naturwissenschaften* **45**, 362 (1958).
 7. Hurlbut, C. S., und Taylor, R. E., Notes on minerals associated with Hilgardit. *Amer. Mineral.* **23**, 898 (1938).
 8. Jarshemskij, J. J., Über die Silifizierungsprozesse von Boratgesteinen der Gipsdecke der Inder-Erhebung. *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **88**, 913 (1953).
 9. Kühn, R., und Baar, A., Ein ungewöhnliches Vorkommen von Danburit. *Kali u. Steinsalz* **1**, H. 10, 17 (1955).
 10. Linck, G., Beobachtungen und ihre Ergebnisse an Gesteinen des mittleren Zechsteins in Thüringen. *Chemie d. Erde* **14**, 312 (1942).
 11. Lotze, F., Steinsalz und Kalisalze, I. Teil. *Gebr. Bornträger, Berlin-Nikolassee* (1957), 379.
 12. Saukow, A. A., *Geochemie*. Verlag Technik, Berlin 1953, 96.
 13. Schulze, G., und Seyfert, H., Der Bromgehalt an der Basis des Leinsteinsalzes und seine Beziehung zur Faziesdifferenzierung im Flöz Staßfurt. *Z. f. angew. Geologie* **5**, 62 (1959).
- 5 *Chemie der Erde*. Bd. XX.

Tafelerklärungen

Tafel X

Abb. 1. Danburit in Anhydrit, Bleicherode, Bohrkern.

Abb. 2. Danburit in Anhydrit. Ascherode, Bohrkern. Die Knöllchen sitzen vorwiegend in den dunklen Einlagerungen.

Tafel XI

Abb. 3. Danburit. Bleicherode. Schmale Leisten in Steinsalz. Dünnschliff, Vergr. 380 fach.

Abb. 4. Danburit in Anhydrit. Ascherode. Knöllchen mit tonig-bituminösem Rand. Dünnschliff, Vergr. 60 fach.

Jena, Mineralogisches Institut und Geologischer Dienst; Sondershausen, Kaliforschungsstelle.



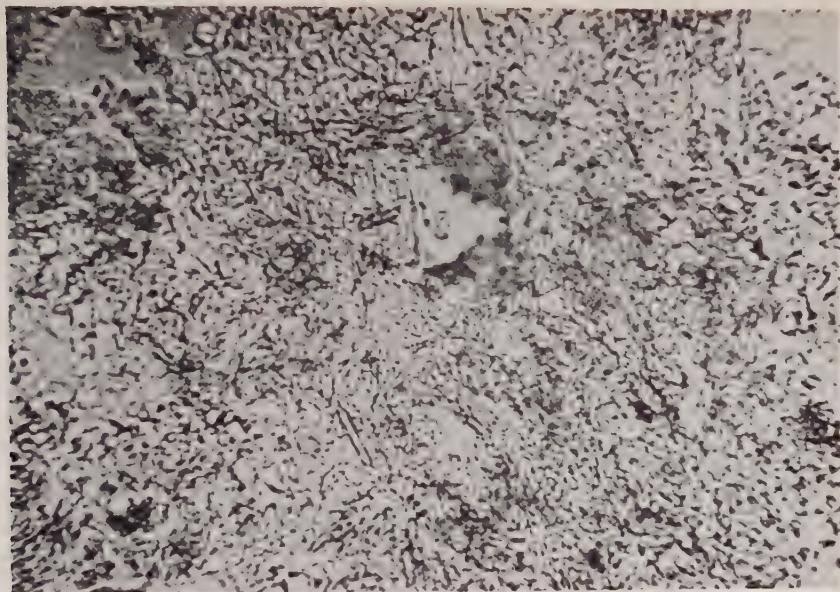
1



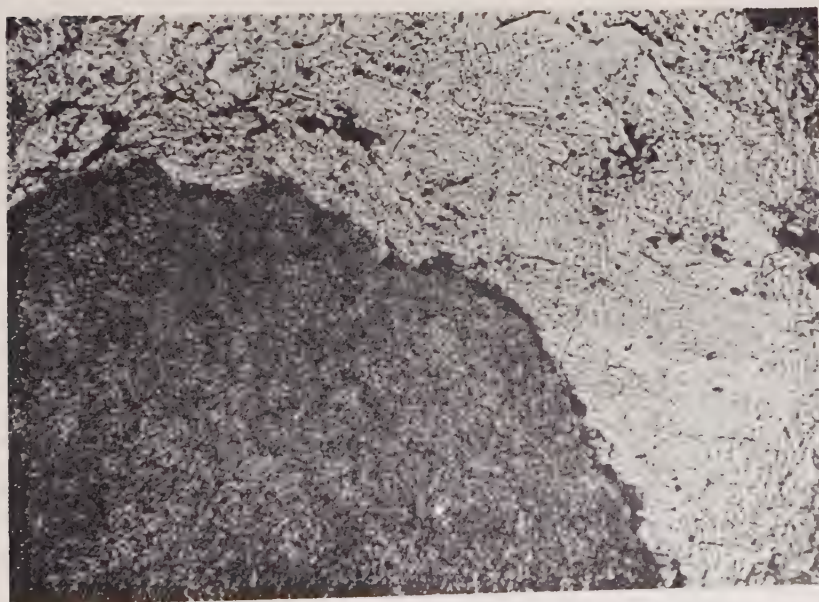
2

ndzinski, Langbein und Stolle

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG JENA



3



4

Budzinski, Langbein und Stolle

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG JENA

Arsenolamprit – die rhombische Modifikation des Arsens aus Černý Důl (Schwarzenthal) im Riesengebirge

Von **Zdeněk Johan**, Prag

Mit 2 Abbildungen im Text

I. Einleitung

Über die Existenz des Arsenolamprites als selbständigen Minerals — der zweiten Modifikation des Arsens — wurde in der mineralogischen Literatur schon lange Zeit diskutiert. Auf Grund des neuen Fundes dieses Minerals in Černý Důl im Riesengebirge, hatte der Verfasser dieser Arbeit die Möglichkeit, die Existenz der zweiten Modifikation des Arsens in der Natur nachzuweisen und die Größe seiner Elementarzelle zu bestimmen. Wie **A. Breithaupt** (1823) anführt, wurde Arsenolamprit im Jahre 1796 auf der Grube Palmbaum bei Marienberg in Sachsen gefunden. Ursprünglich wurde es für Molybdenit gehalten, mit dem es, dank der blatt- bis fächerförmigen Form seiner Aggregate, die größte Ähnlichkeit hat. **Breithaupt** benutzt für dieses Mineral die Benennung Arsenikglanz (in der Ausgabe vom Jahre 1832 Arsenglanz) und führt folgende physikalischen Eigenschaften an: Härte = 2, spezifisches Gewicht 5,2—5,49. **C. Hintze** (1886) fand ein ähnliches Mineral in einer vom Krantzschen Mineralienkontor erworbenen Sammlung von Mineralien aus Chile mit der Bezeichnung der Lokalität Copiapo. Das Mineral hat wiederum eine blättchenartige Struktur der Aggregate mit einer deutlichen Spaltung parallel einer Fläche. Nach Durchführung chemischer Analysen war es ersichtlich, daß es sich um reines Arsen handelt. **Hintze** hat für dieses Mineral die Benennung Arsenolamprit vorgeschlagen.

Mit der röntgenometrischen Untersuchung des Arsenolamprites befaßte sich **H. Jung** (1926). Diesem Verfasser gelang es nicht, mit Sicherheit nachzuweisen, daß Arsenolamprit die zweite Modifikation des reinen Arsens ist. In seiner Arbeit führt er die graphische Vergleichung der Pulveraufnahme des Arsenolamprites und des rhomboedrischen Arsens an. Aus diesem Vergleich geht die Anwesenheit einer größeren Anzahl von Linien in der Aufnahme des Arsenolamprites hervor, die nicht die Äquivalenz beim rhomboedrischen gediegenen Arsen hat. Manche Linien sind sich jedoch auf beiden Aufnahmen sehr nah. Aus den in der Arbeit von **H. Jung** angeführten Daten ist es leider nicht möglich, die garantierten d-Werte des Arsenolamprites zu errechnen, und somit eine genaue

Vorstellung über die Unterschiede der von ihm gewonnenen Röntgendiagramme zu gewinnen. Der Arsenolamprit aus Palmbaum und aus Copiapo geben nach H. Jung identische Röntgendiagramme. Zum Abschluß seiner Arbeit schreibt Jung, daß Arsenolamprit entweder verunreinigtes rhomboedrisches Arsen ist (deduziert aus einer größeren Anzahl von Linien im Pulverdiagramm), oder es handelt sich um eine zweite Modifikation des Arsens, die den physikalischen Eigenschaften nach dem schwarzen Phosphor entspricht.

K. Paďera und E. Fišera (1956) führten die röntgenometrische Revision des als Arsenolamprit von der Lokalität Copiapo bezeichneten Materials durch (Sammlungen des Nationalmuseums Praha, Inv. Nr. 6994). Sie gewannen eine Aufnahme, bei der man die meisten Linien zum rhomboedrischen Arsen reihen kann. Die restlichen Linien gelang es den Verfassern mit der Aufnahme des Arsenolithes zu parallelisieren. Diese Interpretation ist ersichtlich richtig, obzwar bei manchen Linien die Erhöhung der Intensität bemerkbar ist, die man nicht mit der Koinzidenz der Linien der angeführten Stoffe erklären kann. Es wurde außerdem nicht erörtert, ob das von den angeführten Autoren geprüfte Material dem ursprünglichen Material entspricht, das von C. Hintze (1886) verarbeitet wurde.

P. Ramdohr (1955) beschreibt ausführlich Arsenolamprit von der Lokalität Palmbaum bei Marienberg. Er führt an, daß Arsenolamprit blättchenartige Kristalle von hexagonalem oder hypohexagonalem Habitus bildet. Die Tafeln sind sehr oft zerfrant und gebogen. Diese Eigenschaften sind für die sehr wahrscheinlich hexagonale Schichtenstruktur typisch. Es verwächst mit rhomboedrischem Arsen. H. Strunz (1957) führt an, daß Arsenolamprit die zweite Modifikation des Arsens mit schichtenartiger Struktur ist.

II. Die physikalischen Eigenschaften des Arsenolamprits aus Černý Důl und die Charakteristik seines Vorkommens

Das Arsenolamprit ist in der Paragenesis mit Arseniden des Kobalts, des Eisens und des Kupfers, dem reinen rhomboedrischen Arsen, dem reinen Silber und Kupferglanz in karbonatischen Gängen vorgekommen. Die Lokalität liegt ungefähr 3,5 km nördlich von Černý Důl (Schwarzenatal), im Tal des Silberbaches, an dem Ort Berghaus genannt. Alle genannten Minerale wurden auf den Halden verlassener Grubenarbeiten gefunden. Die erzführenden Karbonatgänge sind an diopsidisch-muskovitische Gesteine geknüpft, welche in dem muskovitischen Glimmerschiefer Körper bilden. Die Mächtigkeit der Gänge ist maximal rund 20 cm. Arsenolamprit ist auf der Lokalität eine extreme Seltenheit.

Die makroskopische Beschreibung

Das Arsenolamprit bildet Blättchen von dunkelblau grauer Farbe, die an Molybdenit erinnern. Ihre Größe bewegt sich um 1 mm, sie sind

nur einige zehntel Millimeter dick. Stellenweise bilden die einzelnen Kriställchen winzige fächerförmig geordnete Aggregate. Meistenteils sind sie stellenweise angehäuft und bilden so Aggregate im hellgrauen Karbonatgang. Sie sind von einem braungrün gefärbten, staubartigen, an Chlorit erinnernden Mineral umgeben, das wahrscheinlich ein Produkt der Zersetzung des Arsenolamprites ist. Das Aussehen des Arsenolamprites aus Černý Důl stimmt mit den in der Literatur angeführten Beschreibungen dieses Minerals überein. Wie schon angeführt wurde, zeichnet sich der Arsenolamprit aus Palmbaum bei Marienberg gleichfalls durch blättchenartige Aggregate und ein dem Molybdenit ähnliches Aussehen aus. Härte: 2 (nach Mohs).

Dichte: Die Feststellung der Dichte konnte wegen der kleinen Menge des Materials nicht durchgeführt werden. A. Breithaupt (1823) gibt für den Arsenolamprit aus Palmbaum die Dichte 5,2—5,49 an. C. Hintze (1886) führte für den Arsenolamprit aus Copiapo die Dichte von 5,30, 5,22, 5,42, 5,54 an.

Die mikroskopische Beschreibung

Im Anschliff hat der Arsenolamprit eine grauweiße Farbe. Er ist sehr schwach anisotrop. Es hat praktisch das mit dem rhomboedrischen Arsen identische Reflexionsvermögen.

Die diagnostische Ätzung: Es wurden die in der Arbeit des M. N. Short (1940) angegebenen Ätzmittel benutzt.

Dauer der Ätzung: 1 Min.

HNO ₃	1 : 1	positiv	Das Mineral wird grau und überzieht sich mit einem irisierenden Überzug. Im Vergleich zum rhomboedrischen Arsen ist das Ätzen viel weniger intensiv.
HCl	1 : 1	negativ	
FeCl ₃	20%	negativ	Zur Ätzung des Minerals kam es nicht einmal nach längerer Zeit als 1 Min. Das rhomboedrische Arsen wird durch FeCl ₃ intensiv geätzt.
HgCl ₂	5%	negativ	
KOH	40%	negativ	

Aus der diagnostischen Ätzung geht ganz klar die größere Widerstandsfähigkeit des Arsenolamprites, verglichen mit der des rhombischen Arsens, den Ätzmitteln gegenüber hervor. Die Unterschiede im Ätzen dieser zwei Modifikationen sind so groß, daß es möglich ist, diese Methode zu ihrer Unterscheidung anzuwenden. Auch der Ätzung durch Luft gegenüber ist der Arsenolamprit widerstandsfähiger. Nicht einmal nach langer Zeit wird er schwarz, sondern nur etwas dunkler. P. Ramdohr (1955) führt an, daß die Luftätzung des Arsenolamprites aus Palmbaum schon nach einem Tag sehr auffallend ist. Durch ausführliches Studium des Materials von der angeführten Lokalität wurde festgestellt,

daß das in zarten Lamellen im Arsenolamprit anwesende rhomboedrische Arsen der Träger der intensiven Ätzung ist.

III. Die Spektralanalyse

Bedingungen: Spektrograph Zeiß Q 24, Wechselbogen 11 A. Vorfunke 0, Exposition 45 Sek., Blende 0,003 mm. Die Analyse wurde vom Institut für Erzforschung im Kutná Hora durchgeführt. Die erforschten Elemente wurden semiquantitativ in folgende Kategorien abgeschätzt:

Wesentliche Menge: As.

Untergeordnete Menge: Fe, Ca, Mg, Al, Si.

Nebensächliche Menge: Ag, Sb.

Winzige bis Spurenmenge: Be, Bi, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, Ti, Zn.

Wie aus dem Ergebnis der Spektralanalyse erkennbar ist, gelang es nicht, das in der Umgebung befindliche Karbonatmaterial vollkommen zu separieren. Dadurch kam es zur Erhöhung des Gehaltes von Ca, Mg, Al und Si in der Analyse. Diese Elemente gehören zweifellos dem heterogen beigemengten Karbonat an. Zum Teil ist es auch möglich, daß sie zu dem nichtidentifizierten grüngrauen Mineral gehören, welches den Arsenolamprit umgibt.

Das Eisen: Die Anwesenheit des Eisens kann auf mehrere Weisen interpretiert werden:

- a) Das Eisen gehört zu dem nichtbestimmten chloritischen Mineral (teilweise).
- b) Ein Teil des Eisens gehört zweifellos zum Löllingit, der durch minerographisches Studium bei den Stufen des Arsenolamprites festgestellt wurde.
- c) In den von C. H i n t z e (1886) angeführten chemischen Analysen des Arsenolamprites ist Eisen in den Mengen um 1% anwesend. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Eisen im Gitter des Arsenolamprites anwesend ist.

Das Antimon: Vertritt wahrscheinlich das Arsen im Gitter des Arsenolamprites, wie analog beim rhomboedrischen Arsen festgestellt wurde.

Das Silber: Muß nötig als heterogene Beimischung interpretiert werden mit Rücksicht auf die Feststellung der Anwesenheit des gediegenen Silbers als Verwachsung mit Arsenolamprit beim minerographischem Studium.

Von den übrigen Elementen verdient der Spurengehalt von Quecksilber Erwähnung. Quecksilber wurde in Spurenmenge auch in anderen Mineralien aus Černý Důl festgestellt. Ich vermute, daß der Gehalt des Quecksilbers an die Anwesenheit des Silbers gebunden ist, dank der

Nähe der Atomradien (Ag 1,44, Hg 1,50 — H. Strunz 1957) dieser Grundstoffe und der Neigung zur Bildung von Mischungen (Die Amalgame, F. Heide, 1937).

IV. Das mineragraphische Studium

Unter dem Mikroskop tritt Arsenolamprit in Form von leistenartigen Aggregaten (Schnitte senkrecht zu den Blättchen, siehe Abb. 1) auf, die stellenweise radial strahlenförmig gruppiert sind. Er ist meistens

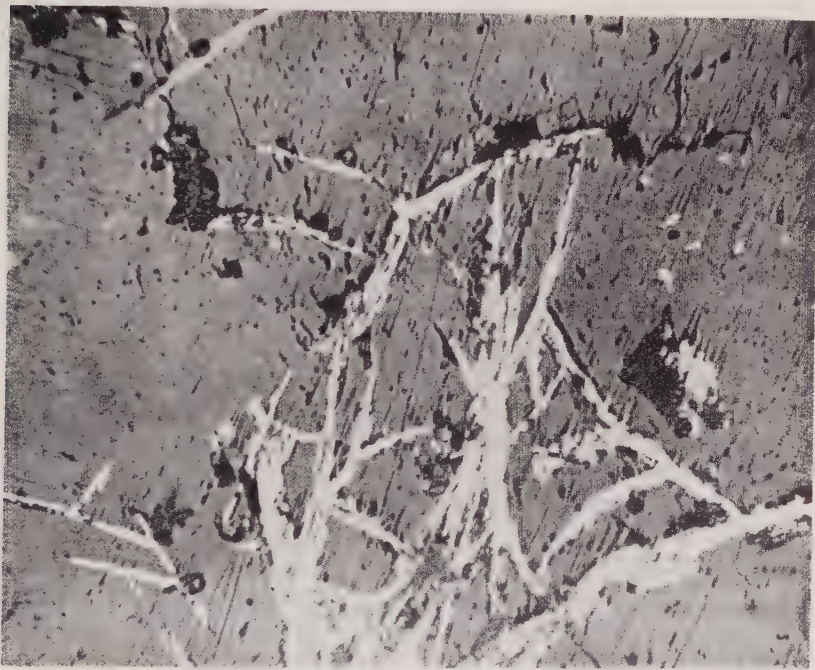


Abb. 1. Das Arsenolamprit (hell) bildet leistenartige Aggregate im Karbonat (dunkel). Vergr. 130×.

vom Karbonat verdrängt, das in schmalen Gängen in die Spaltrisse des Arsenolamprites eindringt. Stellenweise ist Arsenolamprit verdrängt durch das oben angeführte grüngraue Mineral mit niedrigem Reflexvermögen. Zusammen mit Arsenolamprit wurden im studierten Material Löllingit und reines Silber festgestellt.

Der Löllingit

Löllingit bildet mikroskopisch kleine, idiomorph ausgebildete Kriställchen von rhombischen Durchschnitt, zerstreut im Karbonat; manchmal bilden Scharen der Kriställchen kleine Rosetten. Mit dem Arseno-

lamprit verwächst er sehr selten. Es handelt sich in den meisten Fällen um eingewachsene idiomorphe Kriställchen, weniger oft ist er in Form unregelmäßiger Körner anwesend. Ein verlässliches Kriterium für die Feststellung des gegenseitigen Alters dieser zwei Minerale wurde nicht festgestellt. Aus der Lösung der gesamten Sukzession, die vom Verfasser auf dieser Lagerstätte studiert wurde, ist es sehr wahrscheinlich, daß der Löllingit jünger ist.

Das gediegene Silber

Es wurde nur in zwei Fällen festgestellt. Ein isometrisches Korn des im Karbonat verwachsenen Silbers ist nur zum Teil von Arsenolamprit umwachsen. Das zweite Korn, ebenfalls von isometrischer Form, ist vom Arsenolamprit vollkommen umgeben. Das gegenseitige Alter des Arsenolamprites und des Silbers kann auf Grund des vorgefundenen Verhältnisses nicht festgestellt werden.

V. Das struktur-kristallographische Studium

Schon H. Jung (1926) sprach die Vermutung aus, daß es sich im Falle des Arsenolamprites um eine Modifikation des Arsens handeln kann, die mit den physikalischen Eigenschaften dem schwarzen Phosphor entspricht. Diese Erwägung brachte mich auf den Gedanken, die Indizierung des Pulverdiagrammes des Minerals aus Černý Důl, mit Hilfe der für den schwarzen Phosphor von R. Hultgren, N. S. Gingrich und E. B. Warren (1935) angeführten Indizes (hkl), auszuwerten. Schon der graphische Vergleich der d-Werte und der Intensitäten des schwarzen Phosphors mit dem studierten Mineral wies eine auffallende Analogie auf, besonders im Bereich der hohen d-Werte (siehe Abb. 2). Das gegenseitige Verschieben der einzelnen Reflexe mit den gleichen Indizes (hkl) ist durch verschiedene Größen der Elementarzellen

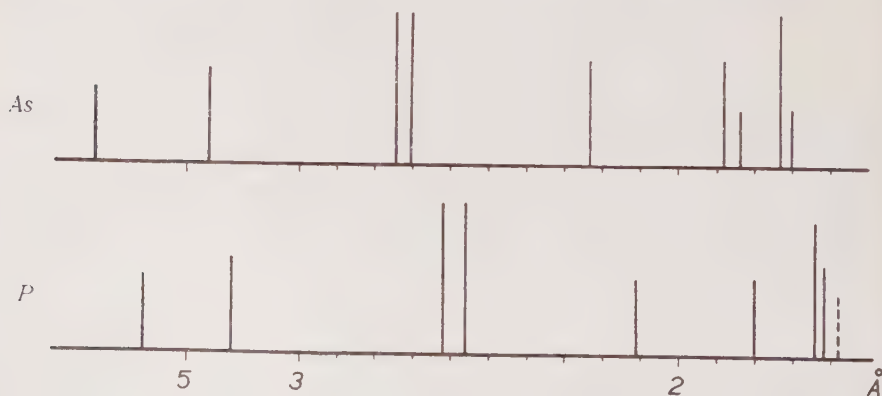


Abb. 2.

dieser beiden Stoffe, die vom Unterschied der Atomradien beider Elemente abhängig sind, verursacht.

Die Aufnahme des Arsenolamprites wurde mit der Debye-Scherrer-Methode in Kameras mit Durchmessern von 57,3 mm und 114,59 mm unter Benutzung filtrierter Cu und Co-Strahlung ausgeführt. Die Benutzung von Kobaltstrahlung war nötig für die Präparate, in denen neben Arsenolampritis Löllingit anwesend war. Auch in sorgfältig separierten Proben zeigte sich bei langen Expositionen in der Kamera 114,59 mm die Anwesenheit von Kalzit und Löllingit durch intensive Interferenzen dieser Minerale. Bei den Aufnahmen zeigte sich auch die Anwesenheit des rhomboedrischen Arsens und des Arsenolithes als wahrscheinlich. Die Deduktion der Anwesenheit des rhomboedrischen Arsens war auf Grund der nichtindizierbaren schwachen diffusen Linien mit $d = 2,045 \text{ \AA}$ durchgeführt, die der sehr intensiven Linie des Arsens mit $d = 2,058 \text{ \AA}$ entsprechen kann (Aufnahme des Arsens aus Černý Důl, Cu/Ni, Kamera 57,3 mm). Genetisch ist die Anwesenheit des rhomboedrischen Arsens sehr wahrscheinlich, mit Rücksicht zur ersichtlichen Unstabilität des Arsenolamprites in der Natur. Das Vorkommen des Arsenolamprites und des Arsens nebeneinander bestätigte durch detailliertes mineralographisches Studium P. Ramdohr (1955). Auf die Anwesenheit des Arsenolithes kann aus der Feststellung der sehr schwachen Linie $d = 3,19 \text{ \AA}$ geschlossen werden, die die intensivste Linie des As_2O_3 ist.

Wie es sich aus der graphischen Vergleichung der Pulverdiagramme des Phosphors und der beiden Modifikationen des Arsens zeigt, ist für die Bestimmung des Arsenolamprites die Anwesenheit der Linie mit $d = 5,44 \text{ \AA}$ und des intensiven Dubletts mit $d = 2,740$ und $d = 2,720 \text{ \AA}$ wichtig. Diese beiden Linien kann man sicher nur in Kameras mit größerem Durchmesser unterscheiden. In Aufnahmen mit der Kamera 57,3 mm fließen die angeführten Linien zusammen. Charakteristisch ist ebenfalls die Anwesenheit der intensiven Linie mit $d = 1,731 \text{ \AA}$.

Von einem separierten Blättchen wurde eine Drehkristallaufnahme angefertigt. Die Achse der Rotation war senkrecht zur Richtung der vollkommenen Spaltbarkeit des Minerals orientiert. Es wurde ein Texturdiagramm gewonnen, welches zeigte, daß es sich um ein Aggregat von Kristallindividuen handelt, die gegenseitig parallel mit den Spaltflächen und somit auch mit dem zu diesen Flächen senkrechten Parameter orientiert sind. Nach dem Durchmesser wurde für den Parameter in der angeführten Richtung die Dimension $11,0 \text{ \AA}$ festgestellt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Gitterkonstante $c_0 = 10,96 \text{ \AA}$ überein, die aus den Linien der Pulveraufnahme errechnet wurde.

Bei der Indizierung der Pulveraufnahme des Arsenolamprites wurde die graphische Darstellung der Lagen der einzelnen Linien angewendet (siehe Abb. 2). Die theoretischen d -Werte sind in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die aus der Pulveraufnahme errechneten Gitterkonstanten des Arsenolamprites und deren

Vergleich mit der Größe der Grundzelle von schwarzem Phosphor sind in der folgenden Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1

	Schwarzer Phosphor, R. Hultgren usw. 1935	Arsenolampritis
c_0	3,31 Å	3,63 Å
b_0	4,38	4,45
a_0	10,50	10,96

Tab. 2. Arsenolampritis
Cu/Ni, Kamera 114,59 mm

Nr. der Linie	I	d_{gemessen}	$d_{\text{theor.}}$	hkl	
1	sst	5,44	5,48	002	Linie As_2O_3 Linie CaCO_3
2	m	3,48	3,46	0,12	
3	ssch	3,19	—	—	
4	m	3,03	—	—	
5	st	2,740	2,740	004	
6	sst	2,720	2,727	111	
7	m	2,235	2,227	020	
			2,230	113	
8	sch dif!	2,045	—	—	Linie rhomb. As Linie CaCO_3
9	ssch	1,912	—	—	
10	m	1,877	1,871	121	
11	ssch	1,836	1,827	006	
12	m	1,815	1,815	200	
13	st	1,731	1,730	115	
14	sch	1,697	1,691	016	
15	ssch	1,622	—	—	
16	ssch	1,548	—	—	
17	m	1,520	1,514	204	
18	ssch	1,444	1,435	125	
19	ssch	1,419	1,413	026	
20	ssch	1,380	—	—	
21	m	1,362	1,363	131	
			1,366	222	
22	m	1,261	1,259	206	
23	m	1,209	1,208	127	
24	sch	1,197	1,203	301	
25	m	1,177	—	—	Linie CaCO_3
26	sch	1,155	1,152	036	
27	m	1,135	—	—	Linie CaCO_3
28	sst	1,115	1,118	119	

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sch = schwach, ssch = sehr schwach

Zur Errechnung der übrigen Angaben des Gitters des Arsenolamprites wurden die Werte von R. Hultgren, N. S. Gingrich und E. B.

Warren (1935) für schwarzen Phosphor angewendet, da ich wegen der Analogie der Linien der Röntgenogramme in betreff der Lage und der Intensität die strukturelle Isotypie des schwarzen Phosphors und Arsenolamprites voraussetze.

Die Elementarzelle von Arsenolamprit enthält analog der Struktur des schwarzen Phosphors acht Arsenatome. Die theoretische Dichte auf Grund der oben angeführten Gitterkonstante ist 5,577. Dieser Wert entspricht gut den in der Literatur angeführten Angaben. Der höchste Wert der Dichte des Arsenolamprits, angegeben von C. Hintze (1886), beträgt 5,54. A. Breithaupt (1823) gibt die Dichte von 5,49 an.

Nach der von R. Hultgren usw. vorgeschlagenen Struktur für den schwarzen Phosphor kann man analog die physikalischen Eigenschaften des Arsenolamprites erklären; die vorzügliche Spaltbarkeit senkrecht zum Parameter c_0 , den Blättchenhabitus der Aggregate und die niedrige Härte.

Die Seltenheit des Vorkommens von Arsenolamprit in der Natur ist anscheinend durch spezifische, bisher nicht geklärte physikalisch-chemische Bedingungen bei seiner Entstehung bedingt.

VI. Zusammenfassung

1. Vom Verfasser wurde das Vorkommen von Arsenolamprit der Lokalität Černý Důl im Riesengebirge festgestellt. Der Arsenolamprit ist die zweite in der Natur festgestellte Modifikation des Arsens.
2. Der Arsenolamprit entspricht mit seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften auch strukturell-kristallographisch dem schwarzen Phosphor. Er ist rhombisch, $a_0 = 3,63$, $b_0 = 4,45$, $c_0 = 10,96 \text{ \AA}$. $Z = 8$. Die theoretische Dichte ist 5,577.

Literatur

1. Breithaupt, A., Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems. Dresden 1823.
2. Breithaupt, A., Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems. Dresden, Leipzig 1832.
3. Heide, F., Die natürlichen Silberamalgame. Die Naturw. **25**, 651 (1937).
4. Hintze, C., Über Arsenolamprit. Z. Kristall. u. Mineral. **11**, 606—608 (1886).
5. Hultgren, R., Gingrich, N. S., und Warren, B. E., The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. J. Chem. Physics **3**, 351—355 (1935).
6. Jung, H., Über Arsen und Phosphor. Cbl. Min., Geol. u. Pal., Abt. A., 107 (1926).

80 Zdeněk Johan, Arsenolamprit — die rhombische Modifikation usw.

7. Paděra, K., und Fišera, Suščestvujet-li vtoraja raznovidnost myšjaka — arsenolamprit kak mineral? Mineral. sbornik l'vovskovo min. obšč. Nr. 10, 160—164 (1956).
8. Ramdohr, P., Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin 1955.
9. Strunz, H., Mineralogische Tabellen. Leipzig 1957.

Institut für Erzforschung, Resortinstitut des Ministeriums für Hüttenwesen und Bergbau, P r a h a.

Minerogenetische Studie einer pegmatitisch-pneumatolytischen Paragenese von Krupka (Graupen) im Erzgebirge

Zusammenfassung der Ergebnisse

Von **Lubor Žák**, Praha

Auszug

Ein mineralogisches Studium der Lagerstätte von Krupka führte zur Identifikation von etwa 37 Mineralen, von denen manche in einigen Generationen vorkommen. Die Sukzession der Minerale wurde untersucht. Auf Grund des bisherigen Materials und des Studiumsstandes läßt sich die gesamte Sukzession durch zwei nicht zu viel abweichende Konzeptionen ausdrücken. Der ersten Alternative nach wurden drei Evolutionsetappen¹⁾ der Lagerstätte festgestellt:

1. Die Evolutionsetappe des Pegmatites.
2. Die Evolutionsetappe des Granites.
3. Die pneumatolytisch-hydrothermale Evolutionsetappe.

Inhaltsübersicht

- A. Topographische und geologische Übersicht.
- B. Sukzession der Minerale.
- C. Minerale und die Verbreitung einzelner Evolutionsetappen.
- D. Diskussion der Genesis der Lagerstätte und ein Vergleich mit der Literatur.

A. Topographische und geologische Übersicht

Die untersuchte Lagerstätte liegt etwa 1,3 km NO der Kirche in Krupka in einem steilen, tertiären, an dieser Stelle nach W streichenden Bruchabfall des Erzgebirges. Die Lagerstätte wurde in den Jahren 1946 bis 1956 für Molybdänit und Orthoklas abgebaut. Die Eingänge von vier Stollen (Prokop — 550 m, Barbora — 510 m, Václav — 475 m und Večerní hvězda — 420 m Meereshöhe) liegen in einer queren N—S-

¹⁾ Eine Erklärung des Terminus ist in dem Kapitel C gegeben.

Depression des Erzgebirgabfalles untereinander. In der Umgebung von den Stollen findet man alte Zinnwerke, das sogenannte Revier „im Knödel“, das einen Teil eines ungefähr 3 km breiten Streifens mit vielen alten Zinnpingen zwischen Krupka und Horní Krupka (Obergraupe) bildet. Die ersten Nachrichten über diese Gruben stammen aus dem 12. Jahrhundert (J. Hrabák, 1902).

Das Gebiet der untersuchten Lagerstätte ist vorwiegend von einem grobkörnigen Biotit- oder Biotit-Muskovitorthogneis grauer bis rosa-grauer Farbe gebildet. Die Hauptbestandteile sind Glimmer, Quarz, Orthoklas und Albitoligoklas. Akzessorisch kommen Apatit, Zirkon u. a. vor. Im Bereich der Lagerstätte durchsetzen den Gneis Gänge und Stöcke der Gesteine eines granitischen Charakters. Was das geologische Alter dieser Granite betrifft, gehören sie wahrscheinlich zur saalischen Phase des varistischen Orogenes. Literatur für die geologische Übersicht: R. Beck, 1915; M. Stark, 1932; F. Fiala, 1948; O. Oelsner, 1952.

Diese Abhandlung verfolgt den Zweck, die Genesis der Lagerstätte — wenn auch nur im Abriß — darzustellen. Die Hauptbasis dazu war die Identifikation der Minerale und die Feststellung ihrer wahrscheinlichen Sukzession. Die Identifikation wurde durch gewöhnliche mikroskopische, qualitativ-spektralanalytische und in einigen Fällen auch röntgenometrische Methoden ausgeführt. Ein eingehenderes mineralogisches bzw. petrochemisches Studium wurde bisher im Falle des pegmatitischen Orthoklases (J. Konta, M. Čáp und V. Horák, 1952), des Tennantites (F. Novák und J. Vtělenský, 1956), Bi-Minerale (L. Žák und V. Syneček, 1957) und der Tonminerale (J. Konta, im Druck) unternommen. Diejenigen Minerale, deren Identifikation wegen Mangels an Material oder Schwierigkeit noch nicht genau durchgeführt wurde, sind mit einem Fragezeichen im Text bezeichnet.

Eine ausführlichere Beschreibung der Minerale und ihrer Generationen, sowie eine Wort- und Bilddokumentation der makro- und mikroskopischen genetischen Beziehungen der Minerale, liegt außer dem Rahmen dieser Arbeit und soll später in einer umfangreicheren Arbeit publiziert werden.

B. Sukzession der Minerale

Die Altersfolge der Minerale wurde nur bei den Mineralen, die der Meinung des Autors nach zu einem einzigen genetischen Zyklus gehören, studiert. Die Minerale des Orthogneises, der Lamprophyre, der Basaltgänge und höchstwahrscheinlich auch eines turmalinischen Pegmatites in Linsen im Orthogneis des Prokop-Stollens fallen nicht hinein.

Für die Feststellung der Sukzession wurden Proben in den Stollen lokalisiert, sowie auch von den Halden nicht lokalisiert, angewendet.

Die Beziehungen der Minerale wurden auch direkt in den Wänden der Stollen Barbora, Václav und Večerní hvězda untersucht. Ein makroskopisches Bild wurde durch ein mikroskopisches Studium von einer größeren Zahl der Dünn- und Anschliffe ergänzt. Die gegenseitigen Beziehungen der Minerale wurden mittels Teiltabellen der Assoziation und Sukzession¹⁾ studiert.

Ein Vergleich von verschiedenen Generationen des häufigen Quarzes war oft schwierig. Bei einer großen Menge der Proben von den Stollen und ihren Halden standen nur wenige makroskopische und mikroskopische Zeichen zur Unterscheidung der Generationen von Quarz zur Verfügung. Das Fehlen von Mineralen, die die Stelle des Quarzes in der Sukzession bestimmen, machte manchmal eine Beurteilung der Generation des Quarzes unmöglich. Die Altersfolge Topas, Glimmer — Quarz konnte in einigen Fällen nicht bestimmt werden. Die Fragen der gemeinsamen Kristallisation (z. B. von Orthoklas I und Quarz I) und der Metasomatose (z. B. die Richtung der Metasomatose zwischen K-Feldspat I und Albit II) sind für die Sukzessionstabelle von großer Wichtigkeit. Sie konnten nicht immer eindeutig gelöst werden.

Die angeführten Beispiele und noch andere Fragen sind mittels der bisherigen makro- und mikroskopischen Methoden der Altersfolgebestimmung nicht lösbar. Sie erfordern weitere Arbeit in diesem Gebiet der nichtopaken Minerale. Weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Grenzen von manchen Mineralen nicht vorhanden sind oder die Minerale selten vorkommen.

In dieser Arbeit sind zwei Alternativen der Sukzession angeführt und die erste durch eine Tabelle der Sukzession veranschaulicht. Die beiden Konzeptionen liegen einander ganz nahe. In der zweiten Alternative wurden zwei Generationen von Albit (II und IV), Quarz (II und III) und Topas (I und II) in eine einzige zusammengefaßt. Das basiert auf dem Fakt, daß in dem vorhandenen Material die Unterscheidung von zwei Generationen dieser Minerale strittig oder wenigstens nicht eindeutig ist. Infolge der obenerwähnten Zusammenfassung waren in der Sukzession bestimmte Verschiebungen zwischen anderen Mineralen, sowie eine jüngere Generation von Albit (Albit IV), nötig. Die zweite Alternative bedeutet ein Verschwinden der mineralogischen Grenze zwischen der zweiten und dritten Evolutionsetappe, wobei besonders Quarz II zu einem gemeinsamen Mineral für beide Etappen wird.

¹⁾ Die schematische Darstellung von Beziehungen der Minerale wurde im Vergleich mit der Tabelle in einer früheren Arbeit (L. Ž á k, 1956) etwas vereinfacht.

e) In der Spalte hinter dem Namen des Minerals liegt eine approximative visuelle Schätzung der Häufigkeit des Mineralen auf der Lagerstätte in einer folgenden Skala:

1 bedeutet: das Mineral kommt in einer bedeutenden Menge auf der Lagerstätte vor, ist sehr häufig.

2 bedeutet: das Mineral kommt in einer untergeordneten Menge auf der Lagerstätte vor, ist weniger häufig.

3 bedeutet: das Mineral ist in einer kleinen Menge auf der Lagerstätte vorhanden, ist selten.

4 bedeutet: das Mineral ist in einer sehr kleinen Menge auf der Lagerstätte vorhanden, ist sehr selten.

f) Die Grenzen der einzelnen Evolutionsetappen sind in der Tabelle durch eine stärkere senkrechte Linie angedeutet.

Die gesamte Sukzession

Alternative I

1. Quarz I
 2. Orthoklas I
 3. Albit I
 4. Fluorit I
 5. Biotit I
 6. Wolframit I
 7. Molybdänglanz I
 8. Zinnstein I
-
9. Albit II bis Albitoligoklas
 10. K-Feldspat I (Orthoklas? II)
 11. Albit III
 12. Biotit II
 13. Quarz II
 14. Topas I
 15. Monazit
 16. Fluorit II
-
17. Albit IV
 18. Muskovit I
 19. Topas II
 20. Quarz III
 21. Li-Glimmer? I
 22. Beryll
 23. Wolframit II
 24. Molybdänglanz II
 25. K-Feldspat II (Orthoklas? III)
 26. Apatit
 27. Fluorit III
 28. Zinnstein II
 29. Arsenopyrit
 30. Zinkblende
 31. Chalkopyrit I
 32. Pyrrhotin?
 33. Topas III
 34. Quarz IV
 35. Li-Glimmer? II
 36. Pyrit I
 37. Tennantit I
 38. Wismut

Alternative II

1. Quarz I
 2. Orthoklas I
 3. Albit I
 4. Fluorit I
 5. Biotit I
-
6. K-Feldspat I
 7. Albit II
 8. Wolframit I
 9. Albit III bis Albitolig.
 10. Biotit II
 11. Topas I
 12. Muskovit I
 13. Monazit
 14. Zinnstein I
 15. Molybdänglanz I
 16. Quarz II
 17. Li-Glimmer? I
 18. Fluorit II
 19. Beryll
 20. Wolframit II
 21. Molybdänglanz II
 22. Apatit
 23. Fluorit III
 24. Zinnstein II
 25. Albit IV
 26. K-Feldspat II
-
27. Arsenopyrit
 28. Zinkblende
 29. Chalkopyrit I
 30. Pyrrhotin?
 31. Topas II
 32. Quarz III
 33. Li-Glimmer? II
 34. Pyrit I
 35. Tennantit I
 36. Wismut

(Fortsetzung)

Alternative I	Alternative II
39. Bismuthinit	37. Bismuthinit
40. Aikinit?	38. Aikinit?
41. Scheelit	39. Scheelit
42. Fluorit IV	40. Fluorit IV
43. Fluorit V	41. Fluorit V
44. Galenit	42. Galenit
45. Chalkopyrit II	43. Chalkopyrit II
46. Tennantit II	44. Tennantit II
47. Tonminerale	45. Tonminerale
48. Muskovit?	46. Muskovit? II
49. Haematit?	47. Haematit?
50. Siderit I	48. Siderit I
51. Fluorit VI	49. Fluorit VI
52. Kettnerit	50. Kettnerit
53. Ankerit	51. Ankerit
54. Siderit? II	52. Siderit? II
55. Baryt	53. Baryt
56. Pyrit II	54. Pyrit II
57. Calcit	55. Calcit

C. Minerale und die Verbreitung einzelner Evolutionsetappen

Der ersten Alternative der Sukzession gemäß läßt sich die Kristallisation der Minerale in drei Evolutionsetappen¹⁾ einteilen.

1. Die Evolutionsetappe des Pegmatites.
2. Die Evolutionsetappe des Granites.
3. Pneumatolytisch-hydrothermale Evolutionsetappe.

1. Die Evolutionsetappe des Pegmatites

a) Kurze Beschreibung der Minerale

Das vorherrschende Mineral dieser Etappe ist ein weißgrauer bis rosiger Orthoklas I. Er ist grobkörnig und kommt stellenweise

¹⁾ Der Terminus „die Evolutionsetappe“ läßt sich, was die Breite des Begriffes betrifft, mit den „Etappen“ der Kristallisation eines Granitmagmas bei dem Pegmatitprozeß (A. E. Fersman, 1940) vergleichen. Er ist dem Terminus „Evolutionstadium“ (J. Kutina, 1955), welcher für die Zeitabschnitte der geochemischen Evolution der Erzgänge benutzt wurde, übergeordnet. Die Evolutionsetappe, ähnlich wie das Evolutionstadium, ist durch bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen während der Ausscheidung der Minerale charakterisiert. Zum Unterschied von dem letzteren ist der Umfang der allmählichen Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen während der Evolutionsetappe größer als bei dem Evolutionstadium. Die einzelnen Evolutionsetappen unterscheiden sich wesentlich voneinander durch die Assoziation und die paragenetischen Verhältnisse ihrer Minerale. Die Grenze zwischen zwei Evolutionsetappen ist durch eine mehr oder weniger scharfe, im ganzen aber durch eine bedeutende Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen gekennzeichnet. Die Evolutionstadien eines Erzganges können zu einer einzigen Evolutionsetappe gehören.

in mächtigen Blöcken von einigen Metern vor. Die Begrenzung durch Kristallflächen wurde nicht beobachtet. Der häufige mikroskopische perthitische Albit I verfolgt die Spaltbarkeitsrichtungen des Feldspates.

Milchweißer Quarz I kommt im Vergleich mit dem Orthoklas I untergeordnet vor. Seine idiomorphen Kristalle, die bis einige Dezimeter lang sind, pflegen mit dem Orthoklas I verwachsen zu sein. Der Charakter dieser Verwachsung deutet auf eine gemeinsame Kristallisation. Quarz I kommt auch in selbständigen Gängen im Gneis vor. Er ist von einer untergeordneten Menge anderer Minerale der ersten Evolutionsetappe stellenweise begleitet.

Braunschwarzer Biotit I, am meisten in großen tafelförmigen (bis 50 cm im Diameter), allotriomorph an den Seiten begrenzten Kristallen, kommt noch weniger als der Quarz I vor. Unregelmäßig zerstreut wächst er mit dem Orthoklas I und Quarz I zusammen.

Molybdänit I in Blättern (bis 3 cm im Durchmesser) findet sich im Quarz I, weniger häufig im Orthoklas I und Biotit I vor. In kleineren Blättern pflegt er häufig im Granit zerstreut zu sein.

Tafelförmiger Wolframit I (Dimensionen: gewöhnlich einige Zentimeter bis 1 dm parallel der größten Kristallfläche und einige Millimeter senkrecht zu dieser Fläche) ist idiomorph bis hypidiomorph, ganz unregelmäßig im Pegmatit und Granit eingewachsen. Manche Kristalle sind zerbrochen und durch Granitminerale verkittet.

Sattgrüner, selten blauvioletter Fluorit I ist allotriomorph, seltener hypidiomorph. Seine Aggregate erreichen manchmal die Größe von einigen Zentimetern. Er wächst mit anderen Pegmatitmineralen zusammen. Kleinere Gänge von Quarz III mit Molybdänit II durchsetzen in den Spaltbarkeitsrichtungen den Fluorit I.

Zinnstein I ist honiggelb, seltener braun, in seinen Kristallen mit idiomorpher oder hypidiomorpher Begrenzung bis 2 mm groß. Er ist sporadisch in einem pegmatitisch-pneumatolytischen Quarzgang im Gneis, öfters mit Molybdänit I und Wolframit I im Granit eingewachsen.

Eine Abschätzung der relativen Volumenverbreitung der Minerale der ersten Evolutionsetappe ist die folgende: Orthoklas I > Quarz I > Albit I > Biotit I > Molybdänit I > Wolframit I > Fluorit I > Zinnstein I.

b) Verbreitung der Minerale auf den Stollen

Die Minerale der ersten Evolutionsetappe sind besonders um das Niveau des Barbora-Stollens herum verbreitet. Einige Meter oberhalb dieses Niveaus bilden sie eine asymmetrische unregelmäßige Kuppel (F. Fiala, 1948) im Gneis. Eine horizontale Schnittebene des Pegmatites in der großen Feldspatkammer oberhalb des Hauptquerschlages ist beinahe elliptisch, mit der O—W-Achse von ca. 40 m und der N—S-Achse ca. 20 m Länge. Die vertikale Mächtigkeit des Pegmatitfeldspates in der Mittelpartie der Feldspatkammer beträgt

etwa 5 m. In der Ostflanke, östlich von dem Hauptquerschlag, im Niveau des Barbora-Stollens (kleine Feldspatkammer), biegt der Feldspatpegmatit nach unten ein und setzt bis zum Václav-Stollenniveau fort, wo er mit dem unten beschriebenen Pegmatitgang mit großen Quarzkristallen in Verbindung steht.

Auf dem Václav-Stollen ist die Menge der Minerale der ersten und der zweiten Evolutionsetappe etwa die gleiche, die Minerale der dritten Etappe sind untergeordnet. Einige Zehner von Metern mächtige Zone der Gneisbreccie, ungefähr unterhalb des Feldspatpegmatites des Barbora-Stollens, ist besonders bei seinem Südrand abwechselnd mit Partien und Gängen von Pegmatit und Granit erfüllt. Wolframit I, Molybdenit I u. a. Minerale der ersten Evolutionsetappe sind unregelmäßig, stellenweise häufiger, stellenweise seltener, im Pegmatit und Granit zerstreut.

Beim Südrand dieser Zone wurde im Gneis ein Pegmatitgang mit großen idiomorphen Kristallen von Quarz I mit dem Orthoklas I angetroffen. Etwa 60 m östlich des Hauptquerschlages hat der Gang ein O—W-Streichen und ein 30° Einfallen nach N. Neben Quarz I und Orthoklas I enthält er hier auch einen grob- und mittelkörnigen Biotit I.

Im Niveau des Večerní hvězda-Stollens überwiegen die Minerale der zweiten und dritten Evolutionsetappe. In der Fortsetzung der Gneisbrecciezone von dem Václav-Stollen nach unten, mit Einfallen nach N zu, wurde mit dem Hauptquerschlag ein Granitkörper angetroffen. In der N—S-Richtung ist er im Niveau des Stollens ca. 60 m mächtig. Am Südrand des Granites liegt im Gneis ein etwa 1 m mächtiger Quarzgang (Quarz I). Er hat ungefähr ein W—O-Streichen und ein steiles Einfallen. Quarz I hat charakteristische Zickzackzonen eines feinkörnigen Biotites I. Östlich des Hauptquerschlages kommt auch Orthoklas I mit dem Quarz I in einer kleineren Menge vor. Unweit von hier wurden einige Zentimeter große Bruchstücke von Orthoklas I und hypidiomorphem bis idiomorphem Quarz I, durch den Granit verkittet, gefunden. Wolframit I und Molybdänit I sind in Pegmatit- und Granitmineralen eingewachsen.

Vom Haldenmaterial stammen mehrere Proben des Granites mit den einige Zentimeter mächtigen Partien und Gängen eines weißgrauen, grobkörnigen Quarzes I? ab. Der Quarz ist hypidiomorph gegen Granit, der, die Korngrenzen verfolgend, in den Quarz ausläuft.

2. Die Evolutionsetappe des Granites

Minerale dieser Evolutionsetappe (Albit II — Fluorit II) sind hauptsächlich an ein Gestein granitischen Charakters¹⁾ gebunden. Die Farbe

¹⁾ Eine genaue petrographische Benennung des Gesteines erfordert ein quantitatives mikroskopisches und chemisches Studium. Im Einklang mit der groben Abschätzung der relativen Menge der Hauptbestandteile kann man die Benennung „leukokrater Biotitgranit“ benutzen.

des Gesteines ist weißgrau bis rosaweiß. Es ist mittelkörnig, mit einer durchschnittlichen Größe der Hauptbestandteile von 1—2 mm. Makroskopisch ist im Gestein ein weißer bis rosaweißer Feldspat mit Spaltbarkeit, weißgrauer Quarz und sporadisch Biotit zu beobachten. Mikroskopisch findet man einen hypidiomorphen Plagioklas (Albit II bis Albitoligoklas), hypidiomorphen bis allotriomorphen K-Feldspat I und allotriomorphe Quarz II und Biotit II. Die ersten drei Hauptbestandteile sind im Gestein in einer etwa gleichen Menge vorhanden, Biotit II tritt stark zurück. Die Struktur des Gesteines ist hypidiomorph körnig und bleibt auch in den Gängen des Granites im Pegmatit erhalten.

a) Kurze Beschreibung der Minerale

Albit II bis Albitoligoklas. Die Basizität des Plagioklases wurde in Schnitten der symmetrischen Zone, sowie durch Vergleich der Lichtbrechung des Plagioklases mit der des Quarzes und Kanadabalsams, bestimmt. Eine Verzwillingung, am häufigsten nach dem Albitgesetz, mit häufigen Zwillingslamellen ist charakteristisch. Die rechteckigen Schnitte des hypidiomorphen Plagioklases sind oft quer zerbrochen und die Lamellen dislociert. Als ein besonderes Merkmal kann man anführen, daß der Plagioklas im Gegensatz zum Orthoklas viel weniger zersetzt ist. Die Körner des Plagioklases sind oft von dem K-Feldspat im Schnitt des Dünnschliffes umschlossen. Die Grenzen der beiden Minerale sind nicht scharf und eine Verdrängung ist offenbar vorhanden. Die Richtung der Metasomatose zu bestimmen ist aber nicht gelungen. Die Beziehung beider Feldspäte könnte noch durch eine spätere Na-Metasomatose überdeckt worden sein. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß es sich nur um einen Plagioklas — Albit II — handelt, der mit dem Albit IV identisch ist und den K-Feldspat I verdrängt. Dieses ist in der zweiten Alternative der Sukzession ausgedrückt.

In kleinen pegmatitischen Gängen und Schlieren im Granit ist der Plagioklas, mit anderen Mineralen des Granites zusammen, in größeren Kristallen entwickelt. Seine Beziehung zu dem K-Feldspat I ist dieselbe wie im Granit. Größere weiße perglänzende Kristalle des Plagioklases pflegen fächerförmige Aggregate und Zonen, einige Millimeter breit, im Granit zu bilden. In der Nähe der Grenze mit Granit verdrängt dieser Plagioklas auch den pegmatitischen Orthoklas I.

K-Feldspat I (Orthoklas? II). Die Körner des Feldspates sind gegen den Quarz II oft idiomorph entwickelt. Der perthitische Albit III ist in dem K-Feldspat I viel weniger verbreitet als im Orthoklas II. Dasselbe gilt auch für den Feldspat in den pegmatitischen Schlieren im Granit.

Quarz II und Biotit II. Beide Minerale sind allotriomorph. Biotit II ist oft chloritisiert und entfärbt. Kleine sowie größere hypidiomorphe bis idiomorphe säulige Zirkonkörner kommen im Biotit II häufig vor und sind von den pleochroitischen Höfen umgeben. Molybdänit-

blättchen sind im Biotit II auch eingewachsen und im entfärbten Glimmer auch von braunen Höfen umgeben.

Topas I. Die erste Generation des Topases ist sporadisch, stellenweise häufiger, im Granit verbreitet. Topas I ist hypidiomorph bis allotriomorph, von etwa gleicher Größe wie die Hauptbestandteile des Gesteines. Oft ist er in Tonminerale zersetzt. Er ist auch in Gängen des Granites im Pegmatit vorhanden. Topas I entspricht der ersten Generation des Topases von einem Gang des porphyrischen Mikrogranites im Gneis aus dem Krupka-Gebiet (M. Stark, 1932), sowie dem Topas der deuterischen Nachphase der Erzgebirgsgranite (H. Schröcke, 1955).

Die Unterscheidung des Topases I von dem Topas II (Topas der Greisen) ist schwer. Deswegen wurden die beiden Generationen des Topases in der zweiten Alternative der Sukzession in eine einzige — Topas I — vereinigt. Das Vorhandensein von zwei Generationen von Topas nebeneinander wurde im untersuchten Material selten, aber doch beobachtet. Größere idiomorphe Kristalle von Topas I sind von einer feinkörnigen Grundmasse (näheres — die dritte Evolutionsetappe) umgeben. Diese Grundmasse enthält die zweite Generation von Topas in stengeligen Kriställchen (ähnlich wie in M. Stark, 1932). In der ersten Alternative der Sukzession kann man aber die zweite Generation des Topases in der Grundmasse zum Topas II oder Topas III zugliedern.

Fluorit II. Die zweite Generation des Fluorites ist rotviolett, hypidiomorph bis allotriomorph. Die Körner sind bis 1 cm groß und sporadisch im Granit und Pegmatit eingewachsen.

Monazit. Kleine (max. 3 mm große), braune, dünn tafelförmige Kristalle des Monazites wurden in den Pegmatitschlieren des Granites aus dem Večerní hvězda-Stollen gefunden.

Eine Abschätzung der relativen Volumenverbreitung der Minerale der zweiten Evolutionsetappe auf den Stollen ist die folgende: Albit II bis Albitoligoklas \geq K-Feldspat I · Quarz II \gg Biotit II $>$ Topas I $>$ Fluorit II \gg Monazit.

b) Verbreitung der Minerale auf den Stollen

Der Prokop-Stollen.

Ein stark vergreister Granit kommt in der Nachbarschaft eines Quarzganges (Quarz III) mit Molybdänit II u. a. Mineralen oberhalb des Stollens zutage. Er wird bei der dritten Evolutionsetappe beschrieben.

Der Barbora-Stollen.

Albit II bis Albitoligoklas, K-Feldspat I, Quarz II, Biotit II und sporadisch auch Topas I kommen als korrodierte hypidiomorphe bis allotriomorphe Einsprenglinge, etwa 2 mm groß, in einer feinkörnigen weißgrauen Grundmasse (näheres: die dritte Evolutionsetappe) vor.

Die Gänge dieses Gesteines, von einer maximalen beobachteten Mächtigkeit ca. 10 cm, durchsetzen den Pegmatit. Das Verhältnis der Minerale und ihr mikroskopisches Bild sind dieselben wie in dem Granit. Das Gestein erinnert sehr an den porphyrischen Mikrogranit (M. Stark, 1932) aus dem Krupka-Gebiet. Es geht vielleicht durch Zunahme von Einsprenglingen und Abnahme der Grundmasse in den Granit über.

Der V á c l a v - Stollen.

In der Gneisbreccienzone durchdringt der Granit den Pegmatit in scharf begrenzten Gängen, sowie in unregelmäßigen Partien zwischen Quarz I und Orthoklas I, oder den Orthoklas I umgebend. Beim Südrand dieser Zone befindet sich in der Nähe des Hauptquerschlages ein etwa 15 cm mächtiger Gang eines ganz frischen rosigen Granites. Er durchsetzt geradlinig den Pegmatit mit Quarz I, Orthoklas I u. a. Mineralen. Molybdänit I ist häufiger im Pegmatit als im Granit. Die Korngröße ändert sich vom Granit zum Pegmatit rasch, ohne Übergang. In der Nähe der Grenze kommt im Granit Biotit II häufiger vor. Der pegmatitische Orthoklas I ist von dem weißen fächerförmigen Albit II verdrängt.

Der V e ě e r n í h v ě z d a - Stollen.

Der Granit füllt, wie oben erwähnt, eine etwa 60 m breite Zone im Gneis aus. Im Gegenteil zu dem Václav-Stollen ist er hier stärker vergreist (dunkle Zwitterbänder sind häufig) und stark hydrothermal zer setzt (näheres — die dritte Evolutionsetappe).

3. P n e u m a t o l y t i s c h - h y d r o t h e r m a l e E v o l u t i o n s - e t a p p e

Die Minerale der dritten Evolutionsetappe (Albit IV — Calcit) kommen im vergreisten Granit, Pegmatit und Gneis, sowie in selbständigen Gängen in diesen Gesteinen vor.

a) Kurze Beschreibung einiger genetisch wichtigeren Minerale

Albit IV. 1. Der Feldspat ist mikroskopischer Bestandteil der Grundmasse des oben angeführten feinkörnigen, meist porphyrischen Gesteines. In der Grundmasse kommen Quarz III? — IV?, K-Feldspat II, Topas II? — III? und seltener Li-Glimmer? I? — II? neben Albit IV vor. Während der Topas in der Grundmasse idiomorph entwickelt ist, sind die übrigen Bestandteile allotriomorph. Die Körner des Feldspates sind allotriomorph, nicht verzwillingt in der Regel, selten hypidiomorph, verzwillingt nach dem Albit-Gesetz. In der zweiten Alternative der Sukzession ist dieser Albit als selbständige Generation — Albit IV — placiert.

2. Eine andere Art des Vorkommens von Albit IV sind hypidiomorphe bis idiomorphe Kristalle von rechteckigen Schnitten, gewöhnlich mit breiten Zwillingslamellen nach dem Albitgesetz. Sie verdrängen die älteren Minerale des Granites und erreichen die Größe der Kristalle des Albites II, von welchem sie schwer zu unterscheiden sind. Die Verdrängung der älteren Feldspäte des Granites durch den Albit IV läßt sich schwierig verfolgen. Man kann auch nicht ausschließen, daß ein Teil, evtl. alle Kristalle des Albites II, durch Metasomatose eines Plagioklasses von Oligoklas- oder Albitoligoklascharakter entstanden ist. Albit IV ist wenig hydrothermal zersetzt. In der zweiten Alternative der Sukzession ist Albit II bis Albitoligoklas und Albit IV in eine einzige Generation — Albit III — verbunden.

K-Feldspat II. Orthoklas? III kommt entweder allotriomorph oder idiomorph, ohne perthitischen Albit, vor. Mikroskopischer allotriomorpher K-Feldspat II gehört zu den Bestandteilen der Grundmasse des oben angeführten porphyrischen Gesteines. Auf den Spalten im schwarzgrünen vergreisten Granit ist allotriomorpher rosiger K-Feldspat II mit Quarz III verwachsen. Die Gänge sind 1 bis 3 mm breit. Idiomorphe weiße Kristalle eines Adulartypus, einige Millimeter groß, kommen in den Drusenräumen des Quarzes III, gemeinsam mit Fluorit III?, Galenit u. a. Mineralen vor.

Quarz III. Quarz III ist grob-, seltener feinkörnig, milch- bis grauweiß. Allotriomorph in Aggregaten, idiomorph in den Drusenräumen auf Quarzgängen. Dann ist er als Rauchquarz oder Bergkristall entwickelt. Seine Kristalle erreichen nicht selten die Länge von einigen Zentimetern.

Der grobkörnige Gangquarz III ist ein Begleiter aller Minerale der dritten Evolutionsetappe, die in ihm eingewachsen oder in den Drusenräumen auskristallisiert sind. Von den Erzmineralen auf den Gängen sind Bi-Mineralen charakteristisch und Molybdänit II das häufigste Begleitmineral. Die Quarzgänge durchsetzen den Gneis oder den pegmatitischen Orthoklas I in einer Mächtigkeit bis von einigen Dezimetern.

In den vergreisten Gesteinen ist Quarz III mittel- bis feinkörnig, von Topas II und Li-Glimmer? I begleitet.

Was die Beziehung des Quarzes III zu dem Quarz I und II betrifft, wäre folgendes zu bemerken: Quarz III ist von dem Quarz I meistens durch eine häufige Drusenentwicklung oder durch Sukzession unterscheidbar. Feinkörniger Quarz III, manchmal mit Topas II und Li-Glimmer? I, durchschneidet in ca. 1 mm breiten Gängen Quarz I und Granit in der nahen Umgebung von Greisenzonen. Im Granit ist er mikroskopisch von dem Quarz II kaum zu unterscheiden. Die Korngröße ist etwa die gleiche, die Grenze von den beiden Quarzen ist uneben, ohne deutliche Sukzessionszeichen. Der Quarz des Granites (Quarz II) weist keine Reaktionssäume oder pneumatolytische Zuwachszonen (H. Schröcke, 1955) auf. Nur selten wurden mikroskopisch in der Nähe von den schmalen Gängen des oben beschriebenen feinkörnigen

weißgrauen Gesteines, von einem feinkörnigen Quarz durchschnittene Körner des Quarzes II, im Granit vorgefunden. Dieser Quarz, ebenso wie der Quarz des feinkörnigen Ganggesteins, kann aber zu dem Quarz III sowie zu dem Quarz IV angegliedert werden. Mächtigere Gänge vom grobkörnigen, weißen bis weißgrauen Quarz III wurden im Granit nicht gefunden.

Infolge der obengenannten Beobachtungen wurde in der zweiten Alternative der Sukzession Quarz II mit dem Quarz III in eine einzige Generation — Quarz II — vereinigt. Der Quarz der Grundmasse des feinkörnigen Ganggesteines im Granit und der den Granitquarz in der Umgebung dieser Gänge durchsetzende Quarz wird dann zum Quarz III gerechnet.

Was die Entstehung des Quarzes III (die erste Alternative) betrifft, sind zwei Möglichkeiten zu erwägen:

a) Eine Entstehung aus den Si-haltigen Mineralen des Pegmatites und des Granites, inklusive eine mögliche Mobilisation des Quarzes I und II, während der Vergreisung.

b) Eine Entstehung von dem Si-reichen Rest nach der Auskristallisation des Granites.

Das Verhältnis dieser zwei Entstehungsmöglichkeiten zu lösen, ist bei dem untersuchten Material nicht gelungen.

Topas II. Topas II kommt allotriomorph bis idiomorph, fein- bis grobkörnig, oft nebeneinander, besonders in der Nähe der Grenze des Gesteines und des Ganges, vor. Er ist ein häufiger Bestandteil des vergreisten Granites, Pegmatites und Gneises. Die Größe der Körner des Topases II weicht von der Größe anderer Bestandteile der vergreisten Gesteine nicht allzuviel ab. Unmittelbare Berührung des Topases II mit den Feldspäten der ursprünglichen Gesteine ist nicht häufig.

Makroskopische Kristalle und Aggregate von Topas II sind besonders in den Quarzgängen und ihrer Nachbarschaft zu finden. Eine größere Migration des Aluminiums ist hier im Vergleich mit den vergreisten Gesteinen vorauszusetzen. Topas II ist idiomorph bis allotriomorph, farblos, schwach gelblich oder grünlich. Tonminerale verdrängen den Topas II von den Spaltrissen. In den Quarzgängen ist Topas II durchsichtig, in der Greisenzone zwischen dem pegmatitischen Orthoklas I und dem Gangquarz III ist er undurchsichtig, grünlich. Die recht grobkörnigen, allotriomorphen bis hypidiomorphen Aggregate des Topases II sind bis einige Zentimeter groß. Topas II ist hier mit einem grobkörnigen dunkelgrünen Li-Glimmer? I zusammengewachsen.

Das Verhältnis des Topases II zu dem Gangquarz III ist nicht immer klar. Ein Topaskristall im Drusenraum des Quarzes III ist ein vereinzelter Fund und könnte auch zur dritten Generation des Topases gehören. Es wurden aber keine gleichbedeutenden Beweise für das höhere Alter des im Gangquarz III eingewachsenen idiomorphen bis allotriomorphen Topases II gefunden.

Das Verhältnis des Topases II zu dem Quarz des Pegmatites (Quarz I), Granites (Quarz II) und Gneises ist am klarsten und die Sukzession beweisbar. Die Körner des Topases II verfolgen die Grenzen der Körner des Quarzes und verdrängen ihn. Eine idioblastische Entwicklung von Topas II ist dabei häufig.

Li-Glimmer? I ist makroskopisch gewöhnlich dunkel- bis graugrün. Er ist im Quarz III eingewachsen, allotriomorph, seltener idiomorph, pseudohexagonal in den Drusenräumen auf dem Quarz kristallisiert. Die Größe der Kristalle ändert sich von 0,X Millimetern zu einigen Zentimetern. Mikroskopisch ist für den Li-Glimmer? I ein Pleochroismus zwischen licht grünblau oder grüngrau und fast farblos typisch.

Li-Glimmer? I ist ein typisches Greisenmineral und entsteht beim Vergreisungsprozeß wahrscheinlich größtenteils aus dem Biotit I und II mit oder ohne Überlagerung der Elemente. In einem späteren eingehenderen mineralogischen Studium der Glimmer wäre ein Vergleich der quantitativen chemischen Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften der Biotite und Li-Glimmer? nötig.

Molybdänit II. Die Blätter dieser ökonomisch wichtigsten Generation des Mo-Sulfides sind am häufigsten im Gangquarz III eingewachsen. Idiomorphe, gebogene Kristalle kommen in den Drusenräumen des Quarzes III vor. Die Größe der Molybdänitblätter liegt zwischen 0,X mm bis zu 1 cm. Von dem Molybdänit I ist er nur durch das Verhältnis zu anderen Mineralen unterscheidbar.

Eine Abschätzung der relativen Volumenverbreitung der Minerale der dritten Evolutionsetappe ist die folgende: Quarz III \gg Albit IV \doteq Topas II \cdot i-Glimmer? I $>$ Fluorit IV \doteq Molybdänit II $>$ die übrigen Minerale.

b) Verbreitung der Minerale in den Stollen

Der Prokop-Stollen.

1. Oberhalb des Prokop-Stollens, in der Nachbarschaft eines Quarzanges (Quarz III) mit Molybdänit II im Gneis, wurden auf der Halde Proben eines stark vergreisten Granites gesammelt. Der feinkörnige, grauweiße, stark quarzige Greisen besteht aus dem Quarz II, III und IV, Li-Glimmer? I, Topas II und III und einem häufig zerstreuten weißen Tonmineral. Verhältnismäßig häufig sind ein brauner Zinnstein II, violetter Fluorit IV, Arsenopyrit, Chalkopyrit I und seltener noch andere Minerale im Greisen eingewachsen. Wahrscheinlich bilden Quarz III mit Molybdänit II u. a. Mineralen die Gänge in diesem Gestein.

2. Etwa 10 m oberhalb des Prokop-Stollens kommt in der Gneisbreccie ein mächtiger Quarzgang zutage. Der Quarz III bildet einen beinahe elliptischen Stock mit steilem bis vertikalem Einfallen und NW—SO-Streichen der längeren Achse des Stockes. Die Länge dieser

Achse beträgt einige Meter. Neben dem häufigen Molybdänit II kommen im Quarz III Wolframit I und II, violetter Fluorit IV und seltener durchsichtiger blaugrüner Apatit, brauner Zinnstein II und andere Minerale vor.

3. Quarzgänge von einer kleineren Mächtigkeit, maximal einige Zentimeter breit, wurden in Gneisproben auf der Halde des Prokop-Stollens vorgefunden. Der Quarz III ist dem Quarz des Stockes ähnlich und enthält in kleineren, meistens mit weißen Tonmineralen erfüllten Drusenräumen einen farblosen oder blaugrün-weiß zonaren Apatit, violetten Fluorit IV, Sulfide u. a. Molybdänit wurde in dieser Assoziation nicht gefunden.

Die Prokop-Barbora-Zwischensohle.

Im zertrümmerten, vergreisten, vom Quarz III mit dem Molybdänit II imprägnierten Gneis befinden sich Drusenräume. Sie enthalten bis einige Zentimeter große, auf der Oberfläche mattierte Kristalle von Quarz III in Form eines grauweißen Quarzes, Rauchquarzes oder Bergkristalles. In diesen Drusenräumen kommen auch Li-Glimmer? I, Fluorit IV, V und VI, Pyrit I, Sphalerit, Tennantit I u. a. vor.

Der Barbora-Stollen.

1. Das feinkörnige, grau- bis rosaweiße porphyrische Gestein wurde oben bei Albit IV beschrieben. Die Proben wurden auf der Halde gefunden.

2. Beim Südrand des Pegmatitkörpers an der Grenze des Gneises und des Pegmatites wurde mit dem Hauptquerschlag eine einige Meter mächtige Zone eines feinkörnigen Quarzes III angetroffen. Quarz III ist von einem eingewachsenen feinschuppigen Li-Glimmer? I licht graugrün gefärbt. In den Drusenräumen befinden sich auf dem Bergkristall nadeliger silberweißer Bismuthinit, violetter Fluorit IV in Würfeln, flächenreicher Wolframit II u. a. Minerale. Molybdänit II kommt hier nur sporadisch vor. Alle Kristalle in den Drusenräumen sind bis einige Millimeter groß.

3. In der früher erwähnten großen Feldspatkammer durchsetzen Quarzgänge den Orthoklasblock beim NW-Rand der Kammer. Sie setzen sich nach oben zu dem Prokop-Stollen mit einem steilen Einfallen nach NW fort. Das Streichen dieser Gänge ist ungefähr NO—SW. Die Hauptminerale sind Quarz III, Molybdänit II und Li-Glimmer? I. Neben dem grobkörnigen weißen Quarz III kommen in dieser Zone im Orthoklas einige Dezimeter lange, augenförmige Linsen von weißem grobkörnigen Quarz I vor. Die in dem Feldspat vorhandenen Spalten durchsetzen auch den Quarz I. Orthoklas I ist in der unmittelbaren Nachbarschaft von diesen Spalten vergreist und von dem Li-Glimmer? I dunkel gefärbt, im Quarz I sind kleine Schuppen von Molybdänit II sichtbar. Der Saum dieser Quarzaugen gegen Feldspat ist von einem grobkörnigen weiß-grauen Topas II und dunkelgrünen Li-Glimmer? I gebildet.

4. Wismutminerale (Wismut, Bismuthinit, Aikinit?, Kettnerit), die in einer früheren Arbeit näher beschrieben wurden (L. Ž á k und V. S y - n e č e k , 1957), mit Fluorit IV, VI und anderen Mineralen, kommen an verschiedenen Stellen der großen Feldspatkammer vor. Sie sitzen in den Drusenräumen eines weißen, grobkörnigen Gangquarzes III, der den Feldspat durchsetzt. Zwischen dem Feldspat und dem Quarz III ist eine Greisenzone entwickelt. Dieselbe ist bis einige Zentimeter mächtig, von fein-, stellenweise grobkörnigerem dunkelgrünem Li-Glimmer? I, Quarz III und Topas II gebildet. Was die Korngröße betrifft, ist der feinkörnige Quarz III der Greisenzone mit dem grobkörnigen Gangquarz III durch Übergänge verbunden. Das Material wurde größtenteils auf der Halde des Barbora-Stollens gesammelt.

5. Eine etwa 2 m mächtige Trümmerzone im Orthoklas I von ungefähr N—S-Streichen und senkrechtem Einfallen befindet sich im NO-Rande der großen Feldspatkammer in der Nähe der Grenze des Feldspates mit dem Gneis. Die Bruchstücke des Feldspates sind hauptsächlich durch feine Gänge und Inkrustationen des violetten Fluorites IV verkittet. Ein weißes Tonmineral bedeckt auch die Bruchstücke des Orthoklases I. Mikroskopisch sind kleine Gänge von Quarz III, sowie eine starke Kaolinisation und Sericitisierung des Feldspates merkbar.

Der V á c l a v - Stollen.

1. Mehrere Proben eines feinkörnigen, grünlich von häufigem feinschuppigem Li-Glimmer? I gefärbten Quarzes III mit seltenem mikroskopischem Topas II wurden auf der Halde des Stollens gefunden. In den Drusenräumen auf dem Bergkristall befinden sich Bi-Sulfide, gelbgrüner Sphalerit, Galenit u. a. Minerale. Die Ähnlichkeit mit der Assoziation Nr. 2 von dem Barbora-Stollen ist auffallend.

2. Südlich der Pegmatit-Granit-Zone im Gneis wurde mit dem Hauptquerschlag, etwa 200 m von dem Eingang des Stollens, ein Quarzgang im Gneis angetroffen. Er hat eine schwankende Mächtigkeit, max. etwa 50 cm, ein NW—SO-Streichen und ein Einfallen von 30—40° nach SW. Der Gang geht nach oben und unten weiter und ist auch auf dem Barbora- und Večerní hvězda-Stollen vorhanden. Die mineralogische Zusammensetzung des Ganges auf den drei Stollen erweist ein interessantes Bild.

Auf dem B a r b o r a - Stollen ist der Quarz I, von mikroskopischen Gängen des feinkörnigen Quarzes III durchsetzt, überwiegend. Untergeordnet, aber doch relativ häufig, kommt im Quarz I der rosige Orthoklas I in allotriomorphen, einige Zentimeter großen Partien, vor. Mit dem Orthoklas I ist ein mittelkörniger (1—2 cm) braunschwarzer Biotit I verbunden. In der Nähe der Grenze mit dem Gneis liegen im Quarz I etwa ein Millimeter große hypidiomorphe Körner des Topases II und ein kleinschuppiger Molybdenit I? — II?. In der Nachbarschaft des Ganges enthält der Gneis den Topas II und ist vergreist. Die Mächtigkeit

keit des Ganges bei der Kreuzung mit dem Hauptquerschlag beträgt etwa 15 cm.

In dem V á c l a v - Stollen-Niveau ist im Gang neben dem Quarz I als häufiger Bestandteil ein grobkörniger weißer bis grauweißer Quarz III, der von der ersten Generation des Quarzes nur auf Grund der Sukzession zu unterscheiden ist. Eine Drusenentwicklung sowie Durchsetzungen von beiden Quarzen wurden nicht beobachtet. Der grüne Fluorit I kommt mit dem Quarz, einem mittelkörnigen (ca. 1 cm) braunen Li-Glimmer? I und Molybdänit I?—II? vor. Die Partien des Mineralen sind stellenweise bis einige Zentimeter groß, manchmal zertrümmert und parallel mit den Spaltbarkeitsrichtungen von Gängen eines grobkörnigen weißen Quarzes III mit braunem Li-Glimmer? I und Molybdänit II durchsetzt. Am Rand des Ganges umgibt dieser Fluorit kleinere Kristalle von Quarz I.

Für dieses Niveau ist ein grobschuppiger Molybdänit I charakteristisch. Die häufigen Blätter des Mineralen sind bis 3 cm groß und säumen den Quarzgang in der Nähe der Gneisgrenze. Sie stehen beinahe senkrecht zu dieser Grenze. Zwischen dem Molybdänitsaum und dem vergreisten Gneis ist neben anderen Mineralen ein gelber hypidiomorpher Zinnstein I im Quarz des Ganges zerstreut. Die Kristalle des Zinnsteins I sind ca. 1 mm groß. Auch Topas II kommt in hypidiomorphen, rund 1 mm großen Körnern im Quarz vor.

Der Gneis in der Nähe des Ganges ist mehr oder weniger vergreist und enthält Topas II.

Ein Quarzgang mit Molybdänit aus diesem Niveau, wahrscheinlich mit dem beschriebenen Gang identisch, ist von einem Aplitgang durchsetzt (F. F i a l a , 1948).

Auf dem V e č e r n í h v ě z d a - Stollen ist Charakter des Ganges wieder analog dem Charakter auf dem Barbora-Stollen mit einer Ausnahme: Orthoklas I fehlt. Der Gneis in Nachbarschaft des Ganges ist vergreist.

Der oben beschriebene Gang stellt ein Beispiel vertikaler Zonalität, was die Menge und Anwesenheit der Minerale der ersten und dritten Evolutionsperiode betrifft, vor. Im Niveau des Barbora- und Večerní hvězda-Stollens überwiegen die Minerale der ersten, im Niveau des Václav-Stollens der dritten Evolutionsetappe. Eine ähnliche Zonalität, ein Verschwinden des K-Feldspates und ein Zusatz von Erzkomponenten; ist z. B. auch von der sächsischen Seite des Erzgebirges (O. O e l s n e r , 1952; H. S c h r ö c k e , 1955) bekannt. H. S c h r ö c k e (1955) rechnet diese Zonalität einem erhöhten Gehalt an leichtflüchtigen Stoffen zu. Die Feldspäte sind bei Anwesenheit dieser Stoffe nicht stabil. Eine wichtige Rolle spielen recht wahrscheinlich neben diesen chemischen Faktoren auch die PT-Bedingungen (O. O e l s n e r , 1952).

Der Večerní hvězda - Stollen.

1. Zum Unterschied von dem Václav-Stollen ist der Granit in diesem Niveau stärker vergreist und hydrothermal zersetzt. Dunkle grünschwärze Zwitterzonen sind bis einige Dezimeter mächtig. Die Spalten, die als Zufuhrkanäle der leichtflüchtigen u. a. Stoffe dienten, waren nur selten so weit geöffnet, um eine Möglichkeit zur Kristallisation der pneumatolytischen Gangminerale zu geben. Der Spalte sich nähernd, verschwinden allmählich die Feldspäte des Granites und die Grenze des vergreisten Gesteines zu dem Granite ist makroskopisch mehr oder weniger scharf, durch den dunklen Farbton des Li-Glimmers? I hervorgehoben. Die Körner der Hauptbestandteile des Greisens — Quarz III, Topas II und Li-Glimmer? I — weichen, was ihre Größe betrifft, von der Größe der ursprünglichen Minerale des Granites nicht allzuviel ab. Neben den genannten Mineralen sind im vergreisten Granit auch ein meistens mikroskopischer brauner Zinnstein II, violetter Fluorit IV u. a. verhältnismäßig häufig.

Die hydrothermale Zersetzung des Granites ist stellenweise sehr stark. Die Kaolinisation der Feldspäte ruft weiße Farbe und leichtes Zerfallen des Granites hervor. Dunkle, stark verquarzte Zwitterzonen widerstehen dieser Zersetzung und sind im weißen Hintergrund gut sichtbar.

2. Etwa 30 m westlich von der Kreuzung des Hauptquerschlages mit dem pegmatitischen Quarzgang im Gneis, etwa 450 m von dem Eingang des Hauptquerschlages, befindet sich im Gneis ein Topasgestein. Der keilförmige Körper ist einige Dezimeter mächtig. Vollkommen idiomorphe, sargartige farblose Kristalle des Topases II sind einige Millimeter groß und von gelbgrünen Tonmineralen umwachsen. Quarz III und Fluorit IV kommen in dieser Assoziation auch vor.

3. Auf der Halde des Stollens wurden Proben von kleinen Quarzgängen bis Quarzlinsen im Gneis gesammelt. Sie stammen wahrscheinlich von dem Gneis südlich des Granitkörpers, unweit des oben erwähnten 1 m mächtigen pegmatitischen Quarzganges. In grobkörnigem, grauweißem Quarz III sind Wolframit II, Molybdänit II, Wismut, Bismuthinit, Arsenopyrit u. a. Erzminerale eingewachsen. Häufig kommt im Quarz III ein makroskopischer, farbloser oder lichtgelber Topas II vor. Seine allotriomorphen bis idiomorphen Körner erreichen eine Größe von einigen Millimetern, Aggregate der groben Topaskörner haben einige Zentimeter im Durchmesser. Wolframit II ist hypidiomorph bis allotriomorph. Molybdänit II ist grobblättrig, Wismut kommt in unregelmäßigen Partien oder rundlichen Aggregaten, die mit einer Bismuthinitkruste überzogen und in Tonminerale gebettet sind, vor. Der Gneis ist in der Nähe der Gänge stark vergreist. Einige Zentimeter weit von dem Kontakte mit dem Gang enthält er keine Feldspäte und zeigt einen Hornsteincharakter. Mikroskopisch kann unter anderem ein allotrio-

morpher Topas II, Quarz III und übermigrierter Biotit des Gneises, der auch im Gangquarz versteckt zu sein pflegt, beobachtet werden.

4. Granitproben mit den einige Zentimeter großen Partien oder einige Millimeter mächtigen Gängen eines weißen feinkörnigen Gesteines wurden auf der Halde des Stollens gesammelt. Die feinkörnige Grundmasse des Gesteines ist der oben beschriebenen Grundmasse von dem Barbora-Stollen analog. Die Einsprenglinge der Minerale der zweiten Evolutionsetappe fehlen aber stellenweise. Das Gestein durchsetzt auch den zertrümmerten Gneis.

5. Beim Nordrand des Granitkörpers wurden Nester von Sulfiden im stark vergreisten Gneis gefunden. Die Aggregate der Sulfide haben einige Zentimeter im Durchmesser. Galenit und schwarzgrüner Sphalerit sind in den Drusenräumen idiomorph entwickelt. Sphalerit besitzt interessante eingebogene mattierte Oberfläche. Die Assoziation wird durch K-Feldspat II vom Adulartypus, Quarz IV u. a. Minerale ergänzt.

D. Diskussion der Genesis und ein Vergleich mit der Literatur

1. Abriß der Genesis der Lagerstätte

Der untersuchte Bereich der Lagerstätte stellt die Scheitelregion einer Granitintrusion vor. Die silikatische Schmelze ist hier in eine mächtige Gneisbreccie, wahrscheinlich nicht tief unter die damalige Erdoberfläche emporgedrungen. Der Körper im Gneis hat ungefähr eine elliptische Form und verbreitet sich von oben nach unten. Das Streichen der längeren Achse des Körpers ist annähernd parallel mit dem hierortigen O—W-Streichen des Erzgebirgsabfalles. Der südliche Rand des Körpers fällt nach N ein. Die NW—SO bis W—O streichenden Spaltensysteme im Gneis folgen der Form des Körpers, die NO—SW bis N—S streichenden Spalten durchsetzen den Körper. Die Ausscheidung der Minerale befand sich unter starkem Einfluß einer anomal erhöhten Konzentration von Mineralisatorelementen (hauptsächlich F und H_2O), alkalischen Elementen (besonders K, Na und Li), Siliziums und einigen anderen Elementen (besonders Mo, Bi, Sn, W, TR und Be).

Der Meinung des Autors nach ist die Kristallisation der Minerale von allen drei oben beschriebenen Evolutionsetappen mit einem einzigen genetischen Zyklus zu erklären. Im Laufe der Evolution der Scheitelregion des Intrusivums kann eine evtl. Zuströmung einiger Elemente von den evtl. später erstarrten tieferen Teilen der Intrusion nicht ausgeschlossen werden.

Der Gang der Kristallisation des Magmas in der untersuchten Scheitelregion des Intrusivums war im großen ganzen von oben nach unten und entspricht der Sukzession der Evolutionsetappen. Eine ausgeprägte Zonalität ist infolge des vertikal und horizontal relativ kleinen Raumes

und aus anderen Gründen nicht vorhanden. Eine Verstärkung der hydrothermalen Zersetzung der Gesteine nach unten ist merkbar.

Was die Beziehung des Pegmatites und Granites betrifft, ist folgendes zu bemerken: Etliche oben angeführte makroskopische und mikroskopische Beziehungen von den Mineralen dieser Evolutionsetappen deuten einen besonderen Charakter der Kristallisation der Minerale des Granites an. Die Existenz einer Phase granitischen Charakters, die kristallisationsälter als der Pegmatit ist, kann man nicht ausschließen. Durch die Einwirkung, besonders der Mineralisatorelemente, die in dieser Phase enthalten waren, oder von unten nach einer späteren Kristallisation tieferer Teile der Intrusion hinaufkamen, wurden die Bestandteile dieser Phase mobilisiert. In diesem Zeitabschnitt kristallisierten die Pegmatitminerale im oberen Teil der mobilisierten Phase. Diese drang an manchen Stellen von unten, oft in Gängen, in den Pegmatit hinein. Danach folgte erst ihre definitive Auskristallisation.

Die pneumatolytisch-hydrothermalen Prozesse, in mehr oder weniger engem Zusammenhang mit der zweiten Evolutionsetappe, entwickelten sich im Raum und auch oberhalb des Raumes des Körpers der ersten zwei Evolutionsetappen.

Die Beziehung der untersuchten Scheitelregion des Intrusivums zu den tiefer liegenden Teilen des Granitmassives konnte bisher nicht studiert werden. So bleibt auch die Frage der evtl. Zerstörung einiger Elemente von unten offen.

Die tektonischen Momente, die gewiß eine wichtige Rolle in der Evolution der Lagerstätte spielten, lassen sich in drei Hauptgruppen eingliedern.

1. Die ersten tektonischen Momente führten zur Entstehung der Gneisbreccie und der hauptsächlich NW—SO bis W—O streichenden Spaltensysteme im Gneis. In entstandenen Räumen kristallisierten die Minerale des Pegmatites. Die Frage, ob eine tektonische oder vielleicht Explosionsbreccie im Gneis (O. O e l s n e r , 1952) entstand, ist schwer zu beurteilen.

2. Weitere Bewegungen können während der Kristallisation der Minerale der ersten, besonders aber an der Grenze der ersten und der zweiten Evolutionsetappe, konstatiert werden. So wurden z. B. die Spalten für die Granitgänge im Pegmatit geöffnet, die Kristalle des Wolframites I zerbrochen usw.

3. Dritte bedeutungsvolle Bewegungen sind nach der Kristallisation des Granites zu beobachten. Sie bedeuten die Entstehung von Spalten im Granit, Pegmatit und Gneis von NO—SW- bis N—S-Streichen. Diesen Spalten entlang sind die Mineralisator- und andere Elemente der dritten Evolutionsetappe hinaufgedrungen. In dieser Zeit lebten auch die Bewegungen in den Spalten der ersten Gruppe auf. Als Beispiel kann der oben angeführte Quarzgang mit der Zonalität von den Barbora-, Václav- und Večerní hvězda-Stollen dienen.

Während der Kristallisation der Minerale der dritten Evolutions-
 etappe können nur kleine und lokale Bewegungserscheinungen festgestellt
 werden.

2. Vergleich mit der Literatur

a) Die Evolutionsetappen der Lagerstätte lassen sich mit den A. E. Fersman'schen (1940) Etappen und Geophasen vergleichen. Die Evolutionsetappe des Pegmatites entspricht wahrscheinlich der pegmatitischen Geophase C der epimagmatischen Etappe und den pegmatoiden Geophasen D und E der pneumatolytischen Etappe. Der Schrifitgranit, der neben einem grobkörnigen Aggregat von Quarz und Feldspat für die Geophase C charakteristisch ist, ist auf der untersuchten Lagerstätte nicht vorhanden.

Die pneumatolytisch-hydrothermale Evolutionsetappe ist mit den überkritischen Geophasen F und G der pneumatolytischen und den Geophasen H, I und K der hydrothermalen Etappe vergleichbar.

Die Evolutionsetappe des Granites entspricht, was ihre Stelle in der Sukzession der Evolutionsetappen auf der Lagerstätte betrifft, keiner von den A. E. Fersman'schen Etappen und Geophasen. Mit Rücksicht auf die mineralogische Ähnlichkeit des untersuchten Granites mit der Zusammensetzung von Apliten ist es passend, die Position von Apliten bei A. E. Fersman zu überblicken. A. E. Fersman (1940) hält die Mehrzahl von Apliten für kristallisationsälter als die Pegmatite. Die Aplitzone säumt Pegmatit von beiden Seiten oder der Pegmatitgang durchsetzt den Aplitgang. Die umgekehrten Fälle sind, wie Fersman anführt, in der Literatur weniger beschrieben. In diesem Zusammenhang sind die albitischen Aplite von Fersman, die zur Geophase F der pneumatolytischen Etappe zugerechnet wurden, interessant. Was ihre Stelle in der Sukzession betrifft, entsprechen sie der Evolutionsetappe des Granites auf der untersuchten Lagerstätte.

b) Im Abriß der Genesis der Lagerstätte wurde die Möglichkeit der Existenz einer granitischen Phase, die kristallisationsälter als der Pegmatit ist, angedeutet. Die dort angeführte Möglichkeit der Genese des Pegmatites steht den früheren Gedanken von A. N. Savarizki (1947, 1950) nahe. Savarizki stellt sich die Genesis eines grobkörnigen Pegmatites durch Umkristallisation einer feinkörnigen festen Phase granitischen Charakters vor. Diese feste Phase steht mit einer gleichzeitig anwesenden gasigen Phase im Gleichgewicht. Dadurch entsteht ein System: Minerale + Lösung, an den Mineralen gesättigt. In diesem System findet die Kristallisation des Pegmatites statt. Savarizki nennt den Prozeß der Umkristallisation der feinkörnigen festen Phase im geschlossenen Systeme metamorphisch. Es ist zu betonen, daß auch Savarizki einen hypogenen Ursprung der silikatischen Phase mit Mineralisatorelementen u. a. Elementen annimmt.

Von dem Studium der erzgebirgischen pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten stammt eine Vorstellung von O. Oelsner (1952)

ab, die der vorher angeführten gewissermaßen ähnlich ist. Der pegmatitische Orthoklas in diesen Lagerstätten kristallisierte aus einem zähflüssigen Kristallbrei.

c) Die untersuchte Lagerstätte von Krupka ist einigen Lagerstätten der sächsischen Seite des Erzgebirges ähnlich. Autoren, die diese Lagerstätten untersuchten (besonders O. Oelsner, 1952, und H. Schröcke, 1955), führen eine Reihe von Beispielen an, in denen eine frühere Kristallisation des pegmatitischen Orthoklases vor der granitischen Silikatschmelze vermutet ist (Sauberg-Ehrenfriedensdorf, Sadisdorf). Pegmatitische Schlieren im Granit, mit dem Granit kristallisationsgleichförmig, sind auch von der sächsischen Seite angeführt. O. Oelsner (1952) führt einen fließenden Übergang dieser Schlierenpegmatite in die pneumatolytischen Quarzgänge an, H. Schröcke (1955) nimmt solche Übergänge auch bei den Pegmatiten, die älter als Granite sind, wahr. Der Übergang der Schlierenpegmatite im Granit in die pneumatolytischen Quarzgänge durch eine Abnahme von Feldspäten und eine Zunahme von Quarz und Erzkomponenten ist der Auffassung der zweiten Alternative der Sukzession in Krupka analog.

d) Ein Vergleich der untersuchten Paragenese mit den pneumatolytischen Gängen, Greisen und Graniten in der Umgebung der Lagerstätte erfordert eine Studie auf breiterer Basis. Neben den älteren und neueren Literaturangaben (R. Beck, 1914, F. Fiala, 1948, u. a.) ist es nötig, in die Arbeit auch neueres Material und eine Revision des älteren, was die minerogenetischen Angaben betrifft, einzubeziehen. Außerdem müßte die Arbeit an die neueren, bisher nicht publizierten geologischen und petrographischen Studien von Dr. F. Fiala und Dr. J. Chrt angeknüpft werden. Dann wird auch ein Vergleich mit Cínovec (Zinnwald) möglich, dessen mineralogisch-genetisches Studium in der neueren Zeit M. Štemprok (1958) unternahm.

Während meiner Arbeit haben mir die Mineralsammler, die Herren F. Kern von Krupka und B. Mühlstein von Děčín, Hilfe geleistet. Mein bester Dank gehört ihnen besonders für Sammeln und Übergeben von vielen Mineralproben, die sonst überhaupt nicht bearbeitet werden könnten. Für ausgiebige Hilfe, besonders in den ersten Jahren des Studiums, danke ich herzlich dem Herrn Dr. F. Fiala (Zentralgeologisches Institut in Prag). Ebenso danke ich den Kollegen von der ehemaligen Nordböhmisches Erzforschung in Teplice Dr. J. Chrt und J. Tichý, die mich zuerst auf die Lagerstätte aufmerksam machten und während meiner Terrainarbeit geholfen haben. Dem Kollegen Dr. M. Čada von dem ehemaligen Westböhmisches Erzbergbau in Teplice bin ich für die Hilfe in der Zeit des Abbaues des Feldspates mit Dank verpflichtet. Mein Dank gebührt schließlich allen Arbeitern der ehemaligen Molybden- und Feldspatgrube in Krupka und Herrn F. Kopal von unserem Katheder für eine sorgfältige Herstellung von vielen Anschliffen und Dünnschliffen.

Literatur

- Beck, R., Die Zinnerzlagerrstätten von Graupen in Böhmen. Jahrb. k. k. Geol. Reichsanstalt **64**, 269—306 (1914).
- Breithaupt, A., Die Paragenesis der Mineralien. Freiberg 1849.
- Fersman, A. E., Pegmatity. T. I. Granitnyje pegmatity. Moskva-Leningrad 1940.
- Fiala, F., Zpráva o geologických mapovacích prácích v okolí Krupky a Cinwaldu. Věstník Stát. geol. úst. ČSR, **23**, 89—92 (1948).
- Hrabák, J., Hornictví a hutnictví v království Českém. Praha 1902.
- Konta, J., Čáp, M., und Horák, V., Výzkum pegmatitu z Krupky. Sborník Ustřed. úst. geol. **19**, 65—76 (1952).
- Konta, J., Jílové minerály z kasiterito-wolframitových a molybdenitových rudních žil v Krupce. Acta Universitatis Carolinae. Im Druck.
- Kutina, J., Genetische Diskussion der Makrotexturen bei der geochemischen Untersuchung des Adalbert-Hauptganges in Příbram. Chemie d. Erde **17**, 241—323 (1955).
- Novák, F., und Vtělenský, J., Tennantit z Horní Krupky. Časopis pro mineralogii a geologii **1**, 286—290 (1956).
- Oelsner, O., Die pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten des Erzgebirges mit Ausnahme der Kontaktlagerstätten. Freiburger Forschungshefte **4**, 5—80 (1952).
- Savarizki, A. N. (Заварицкий, А. Н.), О pegmatitach kak obrazovanijach proměžutočnych měždu izvěženymi gornymi porodami i rudnymi žilami. Zapiski vsjesojuznovo min. obšč. **76**, 37—50 (1947).
- Savarizki, A. N. (Заварицкий, А. Н.), Granity i aplity. Zapiski vsjesojuznovo min. obšč. **74**, 81—85 (1950).
- Schröcke, H., Zur Paragenese erzgebirgischer Zinnerzlagerrstätten. Neues Jahrbuch für Mineralogie **87**, 33—109 (1955).
- Stark, M., Erzgebirgsgranit von Graupen, als Mikrogranit, porphyrisch, mit primärem Topas in zwei Generationen. Lotos **80**, 1—6 (1932).
- Štemprok, M., Příspěvek ke genesi rudního ložiska Cínovce v Krušných horách. Věstník Ustřed. úst. geol. **33**, 270—274 (1958).
- Zoubek, V., Předběrná zpráva o geologickém výzkumu a mapování oblasti karlovarského plutonu. Věstník Ustřed. úst. geol. **26**, 166—179 (1951).
- Žák, L., Alabandin z Litošic v Železných horách. Rozpravy Čs. Akademie věd. **66**, 49—78 (1956).
- Žák, L., und Synček, V., Bismutové nerosty z Krupky v Krušných horách. Universitas Carolina **3**, 1—46 (1957).

Katheder für Mineralogie, Geochemie und Kristallographie der Karlsuniversität in Prag.

Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit

Von **Werner Schellmann¹⁾**, Hannover

Mit 6 Abbildungen im Text

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung

1. Einleitung
 2. Untersuchung der Alterung des Eisen (III)-hydroxydgels
 - Versuchsreihe A: Fällung mit NH_4OH und Alterung im neutralen bis basischen Bereich
 - Versuchsreihe B: Fällung mit NH_4OH und Alterung im neutralen bis sauren Bereich
 - Versuchsreihe C: Fällung mit KOH und Alterung im neutralen bis basischen Bereich
 - Versuchsreihe D: Einflüsse auf die Kristallisationsgeschwindigkeit
 - Versuchsreihe E: Die Wirkung von Ionenzusätzen
 - Deutung der Ergebnisse
 3. Die Entwässerung des Goethits
 - Entwässerung auf trockenem Wege
 - Entwässerung unter H_2O
 4. Thermische und röntgenographische Untersuchung natürlicher Proben
 5. Schlußfolgerungen
- Literatur

Zusammenfassung

Um die Unterschiede in der sedimentären Bildung von Goethit und Hämatit zu klären, wurde aus FeCl_3 -Lösung mit OH -Ionen gefälltes Eisen (III)-hydroxydgel unter verschiedenen Lösungen der Alterung überlassen. Es bildete sich Goethit bei hohem pH und unter dem Einfluß von HCO_3^- oder SO_4^{2-} -Ionen auch im neutralen pH-Bereich. Hämatit entstand bei niedrigen pH-Werten sowie ferner bei neutralem pH unter der Wirkung von Mg^{2+} - oder Ca^{2+} -Ionen. Zu einem Gemisch von Goethit und Hämatit alterte das Gel unter neutralen pH-Werten. Die Ionen Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Cl^- , NO_3^- haben keinen Einfluß auf die Alterung. Die Ergebnisse können so verstanden werden, daß die bevorzugte Ad-

¹⁾ Dissertation Marburg/Lahn (D 4), 1958.

sorption negativer Ionen die Kristallisation des Eisen (III)-hydroxydgels zu Goethit lenkt und die überwiegende Adsorption positiver Ionen zu Hämatit führt.

DTA-Kurven natürlicher Goethitproben zeigten in vielen Einzelheiten gute Übereinstimmung mit den synthetischen Produkten. Bei Entwässerungsversuchen konnte feinkörniger synthetischer Goethit bei 180° C in Hämatit überführt werden.

1. Einleitung

In sedimentären Fe-Lagerstätten wie auch in geringfügigen terrestrischen Anreicherungen und im Boden liegt das dreiwertige Eisen meist in Form von Goethit vor. α -FeOOH ist somit als wichtigstes sedimentäres Eisen-erzmineral anzusehen. Doch auch Hämatit bildet sich auf sedimentärem Wege, wie manche Hämatitlagerstätten zeigen. Ebenso bestehen die roten Glasköpfe aus α -Fe₂O₃, das gleichfalls in den Roterden enthalten ist. Recht häufig liegen auch Goethit und Hämatit zusammen vor, wie es z. B. Untersuchungen lateritischer Verwitterungsbildungen gezeigt haben.

Durch Entwässerung von Goethit können nur wenige sedimentäre Hämatitvorkommen erklärt werden. So zeigen diese Beispiele, daß sich auf sedimentärem Wege durch chemisches Ausfallen aus eisenhaltigen Lösungen sowohl Goethit als auch Hämatit bildet.

Diesen verschiedenen Endphasen muß man aber das gleiche Ausgangsprodukt zugrunde legen, nämlich das Molekül, welches sich bei der Reaktion der Fe³⁺-Ionen mit den OH⁻-Ionen bildet. Man nimmt an, daß es Fe(OH)₃ ist. Erst die Bedingungen, unter denen der weitere Weg des Fe(OH)₃ verläuft, werden entscheidend dafür sein, ob als Endphase Hämatit oder Goethit gebildet wird.

Experimentelle Untersuchungen verschiedener Autoren (3, 9, 18) haben ergeben, daß der amorphe Niederschlag — im folgenden auch Eisen (III)-hydroxydgel oder braunes Gel genannt —, der durch Fällung einer Eisen (III)-chlorid-Lösung mit Lauge entsteht, unter neutralen pH-Werten zu α -Fe₂O₃ kristallisiert. Erst die Alterung unter hohen pH-Werten (pH \geq 12) führte zu Goethit (3, 6, 11, 16).

Eine weitere Möglichkeit der Goethitsynthese ist die Oxydation von Eisen (II)-Verbindungen (1, 2, 6, 14, 16). Hierbei entsteht je nach den Darstellungsbedingungen Goethit oder Lepidokrokit oder auch ein Gemisch beider Hydroxyde. Dieser Darstellung kommt in der Natur aber nicht so allgemeine Bedeutung zu wie der Alterung des amorphen Eisen (III)-hydroxydgels, so daß in der vorliegenden Arbeit nur die langsame Kristallisation des braunen Gels untersucht wurde. Zur Bildung von Goethit und Lepidokrokit durch Oxydation von Eisen (II)-verbindungen sei besonders auf die experimentellen Ergebnisse von U. S c h w e r t m a n n (16) verwiesen.

Bei der Alterung des Eisen (III)-hydroxydgels führten die bisherigen Versuche nur unter sehr hohen pH-Werten zu Goethit, während sich bei neutralem pH stets Hämatit bildete. Da in der Natur die Bildung von Goethit überwiegt, aber mit derartig hohen pH-Werten nicht gerechnet werden kann, sind die bisherigen Experimente dieser Art noch nicht geeignet, die Bildung von Goethit in der Natur zu erklären. In dieser Arbeit wurde nun versucht, die Laboratoriumsbedingungen den natürlichen Verhältnissen etwas anzugleichen. Deshalb wurde das Gel im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen nicht nach der Fällung gründlich ausgewaschen, bis es fast elektrolytfrei ist, da intensives Auswaschen als ein starker Eingriff angesehen werden muß, der in der Natur auch nicht annähernd erfolgen kann. Weiterhin muß ein spezifischer Einfluß der im Boden und in Gewässern besonders häufigen Ionen als möglich betrachtet und untersucht werden.

An der üblichen Arbeitsweise, das Gel durch verhältnismäßig schnelle Fällung aus einer FeCl_3 -Lösung zu erzeugen, wurde aus apparativen Gründen festgehalten.

2. Untersuchung der Alterung des Eisen (III)-hydroxydgels

Die Fällung und Alterung des Gels fand unter kontrollierten pH-Bedingungen statt. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde mittels eines pH-Meßgerätes mit kombinierter Glas- und Kalomelelektrode gemessen. Das Gerät wurde vor den Messungen mit zwei Fixanalpufferlösungen der pH-Werte 3 und 11 wiederholt geeicht. Die Alterung unter erhöhter Temperatur fand im elektrischen Trockenschrank statt.

Sowohl die künstlichen Produkte als auch natürliche Hämatit- und Goethitproben wurden thermisch und röntgenographisch untersucht. Die thermische Untersuchung erfolgte mittels der Differentialthermoanalyse (DTA). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°C/min . Die röntgenographische Identifizierung der gepulverten Substanz erfolgte entweder nach dem Debye-Scherrer-Verfahren oder nach der Guinier-Methode.

Es wurden mehrere Reihen von Eisen (III)-hydroxydgelen hergestellt und untersucht.

Versuchsreihe A: Fällung mit NH_4OH und Alterung im neutralen bis basischen Bereich

Zur ersten Information wurde die Alterung von Gelen unter verschiedenen, basischen bis neutralen pH-Werten verfolgt. Dazu wurden 250 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l H_2O gelöst und mit 25 proz. NH_3 -Lösung gefällt. Am Ende der Fällung hatte die Suspension den pH-Wert 8. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und nach Ablaufen der NH_4Cl -Lösung mit ca. 2 l Wasser ausgespült. Der feuchte Niederschlag wurde dann auf sechs Gläser verteilt, die mit H_2O aufgefüllt wurden. Mit 4 n KOH-Lösung wurde die Suspension unter ständigem Rühren auf die pH-Werte 12, 11, 10, 9 und 8,6 gebracht. Die Suspension ohne KOH-Zusatz hatte den pH-Wert 7,7. Die Gläser wurden mit einem Gummi-

stopfen gut verschlossen und die Suspensionen bei Zimmertemperatur der Alterung überlassen.

Nach verschiedenen langen Zeiten wurden Proben entnommen, die Niederschläge in Porzellanfritten abgesaugt und im Trockenschrank getrocknet. Die gut gepulverte Substanz gelangte dann zur Untersuchung.

Die Untersuchungsdaten und Ergebnisse der Röntgenaufnahmen sind in Tab. 1 niedergelegt.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, daß die Umwandlung des Eisen (III)-hydroxydgels in kristallisierte Phasen um so schneller erfolgt, je höher der pH-Wert der Lösung ist. Dieses ist besonders gut an den gleich alten Gelen A 17 a, b, c, d, e, f zu beobachten. Unter $\text{pH} = 12$ ist schon nach einer Woche bei Zimmertemperatur das Gel vollständig zu Goethit kristallisiert. Schon nach wenigen Stunden Alterung treten unter diesem pH die stärksten Goethitinterferenzen auf. Dagegen ist unter $\text{pH} = 7,7$ erst nach 8 Monaten Kristallisation in merklicher Menge zu Goethit und Hämatit erfolgt.

Zu reinem Goethit führt bei dieser Versuchsreihe nur die Alterung unter den pH-Werten 11 und 12. Unter niedrigeren pH-Werten bildet sich neben Goethit auch Hämatit in merklicher Menge. Der Hämatitgehalt wurde an Hand von Vergleichsaufnahmen künstlicher Goethit-Hämatitmischungen mittels Guinieraufnahmen ermittelt. Danach beträgt er bei Alterung unter $\text{pH} = 10$ annähernd 20%.

Der Hämatitgehalt steigt mit weiter fallendem pH-Wert noch etwas an und beträgt bei $\text{pH} = 7,7$ ungefähr 30%. Diese Prozentangaben beziehen sich aber nur auf den kristallisierten Anteil des Gels, denn bei den pH-Werten 7,7 und 8,6 liegt selbst nach 8 Monaten Alterungsdauer noch recht viel röntgenamorphe Substanz vor. Außer durch DTA-Aufnahmen kann man amorphe Anteile auch durch Erhitzen der wässrigen Gelsuspension nachweisen. Wie in einem späteren Kapitel ausführlich gezeigt wird, kristallisiert das Gel mit steigender Temperatur wesentlich schneller. Die Kristallisation der amorphen Anteile macht sich außer einer Intensitätserhöhung der Röntgeninterferenzen auch durch Farbaufhellung bemerkbar.

Die bei den pH-Werten 7,7 und 8,6 noch vorliegenden amorphen Anteile werden im Lauf der Zeit im gleichen Verhältnis wie vorher zu Goethit und Hämatit kristallisieren, so daß zuletzt ein Gemisch aus 70% Goethit und 30% Hämatit vorliegt. Diese Annahme wird durch folgenden Versuch gestützt: Das 8 Monate bei $\text{pH} = 7,7$ gealterte Gel wurde in wässriger Suspension 20 Tage lang der Temperatur von 60°C ausgesetzt. Dabei kristallisierte es zu einem Goethit-Hämatitgemisch, das dem Verhältnis 7 : 3 annähernd entspricht.

Die Farbe der anfangs dunkelbraunen Gele ändert sich bei der Kristallisation recht deutlich. Unter pH 12 und 11 wurden die Gele nach kurzer Zeit — bei $\text{pH} = 12$ schon nach einer Woche — hellgelb, während die Alterung unter pH 10 und 9 zu orangefarbenen Produkten führte.

Tab. 1. Proben der Reihe A
Alterung bei Zimmertemperatur

Nr.	Alterungs- dauer	Trocknungs- temperatur	Untersuchungs- methode	Ergebnisse der röntgenogr. Untersuchung
Alterung unter pH = 7,7				
A 1	3 Std.	80° C	R	DTA
A 2	24 "	80° C		DTA
A 3—A 7	2 Tage	90° C		DTA
A 15	27 "	80° C		DTA
A 17 f	32 "	35° C	R	drei etwas stärkere Bänder
A 20	68 "	80° C		" "
A 25	103 "	35° C		" "
A 26	136 "	50° C		mehrere stärkere Bänder
A 37	234 "	60° C	R	Übergang der Bänder in breite Linien; stärkste Goethitlinie
A 38	325 "	60° C		schwache Linien: Goethit und etwas Hämatit
Alterung unter pH = 8,6				
A 14	27 Tage	80° C	R	DTA
A 17 e	32 "	35° C		mehrere stärkere Bänder
A 19	68 "	80° C		schwache Linien: Goethit und etwas Hämatit
A 27	136 "	50° C		deutliche Linien: Goethit und etwas Hämatit
A 36	234 "	60° C	R	DTA
Alterung unter pH = 9				
A 8	13 Tage	80° C	R	DTA
A 13	26 "	110° C		DTA
A 17 d	32 "	35° C		deutliche Goethit- und Hämatitlinien
A 21	73 "	110° C		schwache, verschwommene Goethitlinien
A 28	136 "	50° C	R	schwache Linien: Goethit und sehr wenig Hämatit
A 35	234 "	60° C		deutliche Linien: Goethit und sehr wenig Hämatit

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Alterungs- dauer	Trocknungs- temperatur	Untersuchungs- methode	Ergebnisse der röntgenogr. Untersuchung
Alterung unter pH = 10				
A 9	13 Tage	80° C	DTA	deutliche Goethit- und Hämatitlinien
A 12	25 "	110° C	DTA	schwache Goethitlinien
A 17 c	32 "	35° C	R	"
A 22	73 "	110° C	R	deutliche Linien; Goethit und sehr wenig Hämatit
A 29	136 "	50° C	DTA	"
A 34	233 "	60° C	DTA	"
Alterung unter pH = 11				
A 10	13 Tage	80° C	DTA	deutliche Goethitlinien
A 16	25 "	110° C	R	"
A 17 b	29 "	35° C	R	"
A 18	33 "	110° C	DTA	starke Goethitlinien
A 23	74 "	20° C	R	"
A 30	136 "	50° C	DTA	"
A 33	233 "	60° C	DTA	"
Alterung unter pH = 12				
A 11	13 Tage	80° C	DTA	starke Goethitlinien
A 17 a	29 "	35° C	DTA	"
A 24	74 "	20° C	R	"
A 31	136 "	50° C	DTA	"
A 32	233 "	60° C	DTA	"

Abkürzungen: R = Röntgenographische Analyse DTA = Differentialthermoanalyse

Diese Farbe ist auf die Hämatitbeimengung zurückzuführen. Das unter $\text{pH} = 8,6$ gealterte Eisen (III)-hydroxydgel wurde im Laufe eines Jahres hellbraun; ein Zeichen, daß es noch viel amorphe Substanz enthält. Nach dem gleichen Zeitraum hatte der unter $\text{pH} = 7,7$ gealterte Niederschlag noch eine braune Farbe, das heißt, er war noch weitgehend amorph.

Verfolgung der Alterung durch DTA.

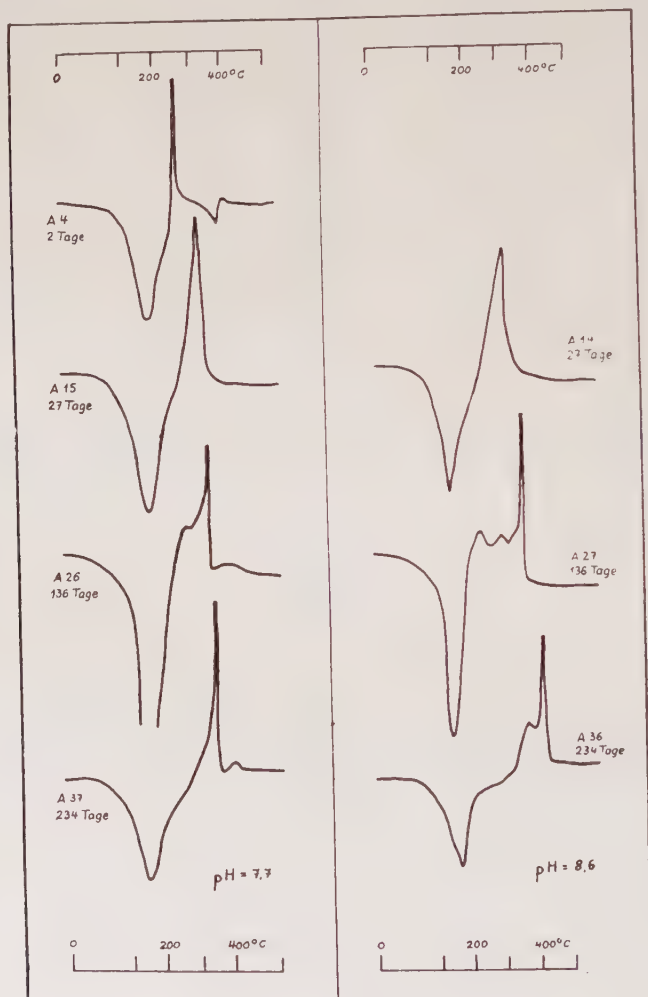


Abb. 1. DTA-Kurven der Reihe A

(Die ungleichen Abstände der Temperaturmarken sind auf die nicht ganz konstante Aufheizgeschwindigkeit der DTA-Apparatur zurückzuführen)

Die Abb. 1 zeigen die DTA-Kurven der verschiedenen Gele. Die Differentialthermoanalyse eignet sich zur qualitativen Ermittlung der noch amorphen Sub-

stanz sowie von Goethit. Darüber hinaus kann man auf Grund der allgemeinen Kurvencharakteristik Aussagen über den Alterungszustand des Gels machen. Goethit ist an seiner endothermen Reaktion bei der Austreibung des H_2O und der damit verbundenen Umwandlung in Hämatit zu erkennen. Bei der Aufheizgeschwindigkeit von 10^0 C/min liegt dieser endotherme Pik zwischen 250 und

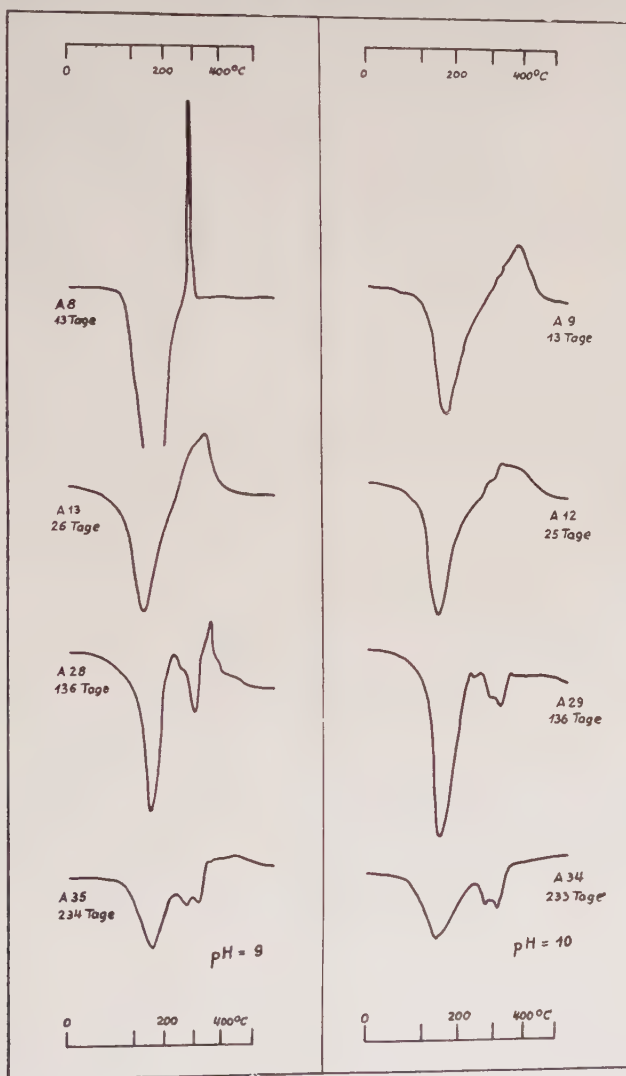


Abb. 1. (Fortsetzung)

300^0 C. Das noch amorphe Eisen (III)-hydroxydgel zeigt dagegen bei einer Temperatur zwischen 200 und 400^0 C eine ausgeprägte exotherme Reaktion, bei der das Gel zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallisiert, wie schon Untersuchungen von Kulp und Trites (12) und von Gheith (6) gezeigt haben. Dieser exotherme Pik des Gels ver-

schiebt sich mit zunehmender Kristallisation zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung ist bei gleichem pH-Wert also mit zunehmendem Alter des Gels zu beobachten. So kristallisiert das Gel A 4, welches 2 Tage bei $\text{pH} = 7,7$ gealtert hat, schon bei 250°C zu Hämatit, während das 234 Tage unter $\text{pH} = 7,7$ gealterte Gel die exotherme Reaktion erst bei 330°C zeigt.

Da die Kristallisation auch durch höhere pH-Werte beschleunigt wird, verschiebt sich der exotherme Pik des noch amorphen verbliebenen Gels bei gleichem Alter der Gele auch mit steigendem pH-Wert zu höheren Temperaturen. Die

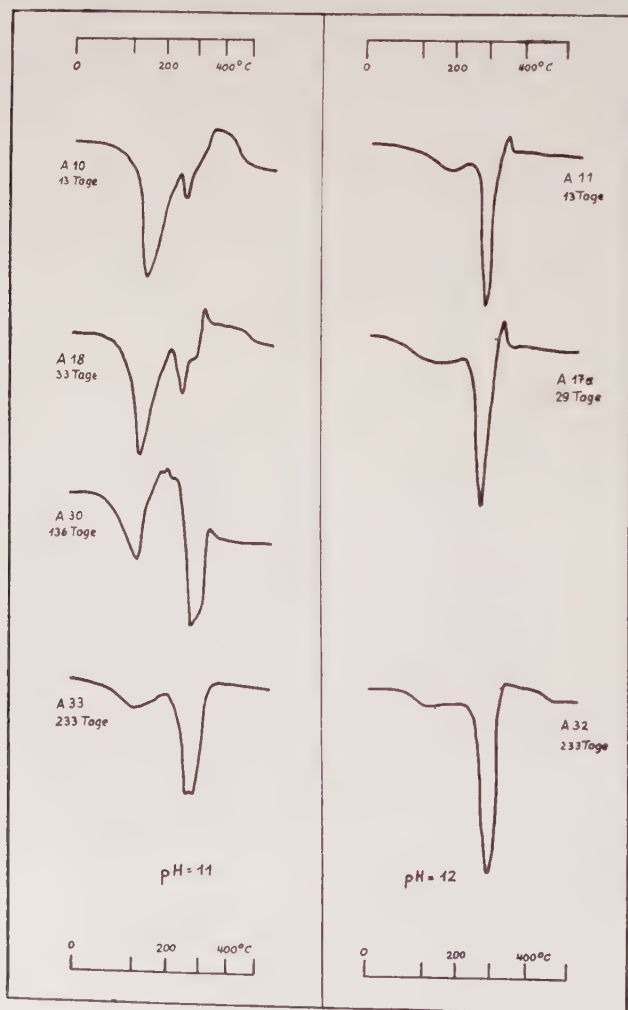


Abb. 1. (Fortsetzung)

Gele A 26 und A 27 bzw. A 37 und A 36 zeigen diesen Einfluß der OH^- -Konzentration recht deutlich (s. Tab. 1 und Abb. 1).

Der exotherme Pik des Gels wird natürlich mit wachsender Kristallisation zu Goethit, Hämatit oder beiden Mineralen abgebaut, wie die DTA-Kurven der

unter pH 9 und 10 gealterten Gele gut zeigen. Dabei wird er zunächst niedriger und breiter und dann immer flacher, bis er ganz verschwindet. Der wachsende Goethitgehalt des Gels ist an der Vergrößerung des endothermen Ausschlags bei 250—300° C gut zu verfolgen. Die unter pH = 11 gealterten Niederschläge zeigen besonders deutlich den Übergang von kleinen Goethitmengen bis zu einem Grad, wo das gesamte Gel zu Goethit kristallisiert ist. Auf Veränderungen in der Entwässerungscharakteristik des Goethits wird später eingegangen werden.

Im frischen Zustand adsorbiert das braune Gel leicht NH_4Cl . Der bei 350° C liegende kleine endotherme Ausschlag des Gels A 4 (Abb. 1) ist auf die Sublimation des Ammoniumchlorids zurückzuführen. Bei älteren Gelen zeigt sich dieser Pik nicht mehr, da mit fortschreitender Kristallisation, also mit der Oberflächenverkleinerung die adsorbierte Menge NH_4Cl erheblich geringer wird.

Das gleiche gilt auch für den endothermen Pik zwischen 100 und 200° C, der die Verdampfung adsorbierten Wassers anzeigt. Dieser Pik nimmt also auch mit fortschreitender Kristallisation in seiner Höhe ab. Abweichungen von diesem Verhalten sind auf die teilweise unterschiedlichen Trocknungstemperaturen und -zeiten zurückzuführen.

Die DTA-Aufnahmen sind recht gut reproduzierbar, wie mehrere Aufnahmen der gleichen Substanz zeigten.

Der Ausdruck „gleiche Substanz“ schließt aber auch eine gleiche Benandlung des Gels nach der Alterung ein. Wäscht man ein Gel etwas gründlicher aus oder trocknet den abgesaugten Niederschlag bei einer anderen Temperatur, so kann diese unterschiedliche Behandlungsweise die Lage und Breite des exothermen Piks des Gelanteils, also den Zustand des Gels beeinflussen. Dieses empfindliche Verhalten zeigt, daß die DTA recht gut zur Charakterisierung des Gels geeignet ist. Bisher liegen aber noch nicht ausreichende Untersuchungen vor, um alle Einzelheiten der DTA-Kurve interpretieren zu können.

Die oben gemachten Aussagen über Veränderungen des exothermen Piks des Gels mit fortschreitender Kristallisation haben trotz der verschiedenen Trocknungstemperaturen volle Gültigkeit, da diese Aussagen auch bei Gelen, die bei gleichen oder annähernd gleichen Temperaturen getrocknet wurden, bestätigt werden können. So zeigen z. B. die Gele A 27 und A 36 (Abb. 1), die bei 50° bzw. 60° C getrocknet wurden, die Verschiebung des exothermen Piks mit fortschreitender Kristallisation ebenfalls recht deutlich.

Zur Trocknung ist am besten eine Temperatur von 60° C geeignet. Liegt die Temperatur wesentlich darüber, so kann dabei das Gel in merklicher Menge kristallisieren. Diese unerwünschte Kristallisation tritt um so leichter ein, je feuchter das Gel und je jünger es ist. Die Röntgenaufnahmen der bei 110° C getrockneten Proben A 12 und A 13 zeigen jene Wirkung recht deutlich, denn sie weisen schon deutliche Goethit- und Hämatitlinien auf, während die älteren Gele A 17 c und A 17 d, die aber bei 35° C getrocknet wurden, erst schwache Linien zeigen.

Versuchsreihe B: Fällung mit NH_4OH und Alterung im neutralen bis sauren Bereich

In Fortführung der Versuche unter basischen bis neutralen pH-Werten wurde die Alterung des Eisen (III)-hydroxydgels unter neutralen bis sauren pH-Werten verfolgt.

Dazu wurde wiederum eine FeCl_3 -Lösung mit konzentriertem NH_3 gefällt, bis der pH-Wert 7,5 betrug. Nach Ablaufenlassen der NH_4Cl -Lösung auf dem Filter wurde der feuchte Niederschlag wieder auf sechs Gläser verteilt, mit H_2O bedeckt und mit verdünnter HCl und NH_3 auf die pH-Werte 4, 5, 6, 7, 8 gebracht.

Die pH-Werte wurden am nächsten Tag überprüft und bei Veränderung wieder genau eingestellt.

Um die Kristallisation zu beschleunigen, wurden Proben der Gele mit ihrer Lösung bei 60° C der Alterung überlassen. Die Alterung bei Zimmertemperatur war unter den niedrigen pH-Werten 4, 5 und 6 nach 10 Monaten noch nicht genug fortgeschritten, um röntgenographisch kristallisierte Anteile zu erkennen.

Die Versuchsdaten und Ergebnisse sind in Tab. 2 niedergelegt.

Tab. 2. Proben der Reihe B

Nr.	pH	Alterungs- dauer bei 60° C	Ergebnis (röntgenogr.)	Bemerkungen
B 1	8	21 Tage	Goethit und wenig Hämatit	Trocknung bei 60° C
B 2	7	21 Tage	Hämatit u. Goethit	Trocknung bei 60° C
B 3	6	21 Tage	Hämatit u. Goethit	Das Gel peptisierte zu einem roten Sol; dieses wurde bei 60° C ein- gedampft
B 4 a	5	14 Tage	Hämatit	
B 5 a	4	14 Tage	Hämatit	Durch Zusatz von KCl wurde die Peptisation verhindert; Trocknung bei 60° C
B 4 b	5	14 Tage	Hämatit	
B 5 b	4	14 Tage	Hämatit	

Versuchsreihe C: Fällung mit KOH und Alterung im neutralen bis basischen Bereich

Die Fällung mit Kalilauge erfolgte aus mehreren Gründen. Einmal sollte geprüft werden, ob das Fällungsmittel einen Einfluß auf die Alterungsrichtung hat, d. h. ob die K^+ -Ionen sich gegenüber den NH_4^+ -Ionen anders verhalten. Besteht ein solcher Einfluß nicht, würden somit die Ergebnisse der Reihe A in allgemeinerer Weise bestätigt werden. Außerdem sollte untersucht werden, ob das braune Gel OH^- -Ionen adsorbiert. Dazu durfte nicht mit NH_3 gefällt werden, da schon durch Hydrolyse von anhaftendem NH_4Cl der pH-Wert sinkt, wenn das Gel in eine alkalische Lösung eingetragen wird.

Das Gel wurde aus einer $FeCl_3$ -Lösung mit 4,25 n KOH-Lösung bis pH = 7,5 gefällt. Nach Ablaufenlassen der KCl-Lösung und leichtem Auswaschen mit H_2O wurde der feuchte Niederschlag mit KOH-Lösung je auf die pH-Werte 7,5, 8, 9, 10, 11, 12 gebracht. Dabei wurde beobachtet, daß das Eisen (III)-hydroxydgel in hohem Maße OH^- -Ionen adsorbiert. Trägt man z. B. das Gel in eine KOH-Lösung von pH = 12 ein, so fällt je nach der Menge des Gels der pH-Wert beträchtlich. Da die adsorbierten Ionen mit den gleichen Ionen in der umgebenden Lösung im Gleichgewicht stehen, hat das Gel um so mehr OH^- -Ionen adsorbiert, je höher der pH-Wert der Lösung ist.

Die unter den verschiedenen pH-Werten bei Zimmertemperatur gealterten Gele wurden wiederum in Zeitabständen untersucht. Von den 40 untersuchten Proben sollen nur die endgültigen Ergebnisse mitgeteilt werden:

Von den mit Kalilauge gefällten Gelen alterte nur das Gel unter $\text{pH} = 12$ zu Goethit. Bei $\text{pH} = 11$ verlief die Alterung zu einem Gemisch von Goethit und etwas Hämatit, während die unter $\text{pH} = 10, 9, 8$ und $7,5$ gealterten Eisen (III)-hydroxydgele neben Hämatit nur noch sehr wenig Goethit aufweisen.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit nahm auch bei diesen Gelen mit dem pH-Wert zu. So war die Alterung unter $\text{pH} 8$ und $7,5$ nach 120 Tagen bei Zimmertemperatur noch nicht genug fortgeschritten, um kristalline Phasen röntgenographisch zu erfassen. Erst eine weitere 14tägige Alterung bei 60°C führte zur Kristallisation. Die Alterung der Gele unter $\text{pH} 12, 11, 10, 9$ fand nur bei Zimmertemperatur statt.

Die Ergebnisse dieser Reihe weichen von den Ergebnissen der Reihe A ab. Der Unterschied gegenüber der Fällung mit NH_3 kann nur verstanden werden, wenn man einen spezifischen Einfluß der K^+ - und NH_4^+ -Ionen auf die Alterung des Gels annimmt.

Die schnelle Alterung des Gels zu Goethit unter $\text{pH} = 12$ wurde mit der DTA eingehend verfolgt.

Die in Abb. 2 gezeigten Kurven zeigen die Übergänge von den ersten endothermen Stufen des 2 Tage alten Gels bis zum ausgeprägten Pik des durch 15 tägige Alterung entstandenen Goethits. Nach dieser Zeit ist die Umwandlung weitgehend beendet, denn die Aufnahme des 7 Monate alten Gels zeigt nur noch geringe Veränderungen in der Größe des Piks. Bei den 7 und 8 Tage alten Präparaten schließt sich an die Entwässerung des $\alpha\text{-FeOOH}$ ein kleiner exothermer Pik bei etwa 300°C an. Nach Untersuchungen von Kelly

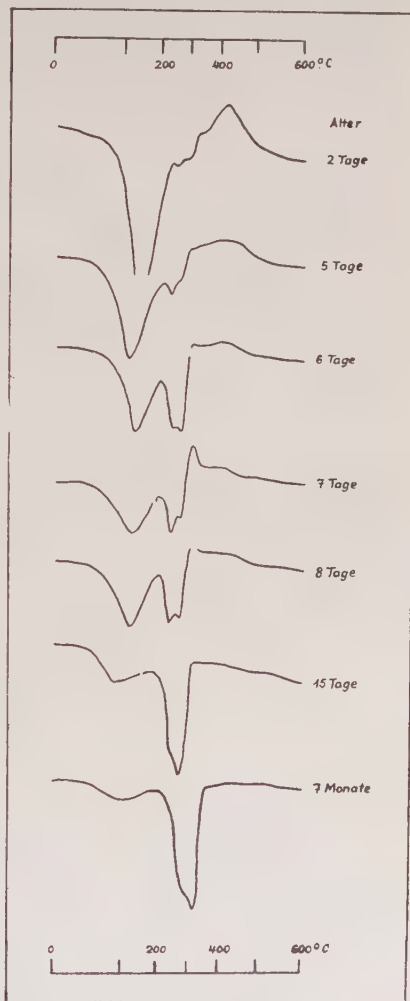


Abb. 2. DTA-Kurven der Reihe C, Fällung mit KOH , $\text{pH} = 12$

(10) findet man ein solches Verhalten auch bei manchen natürlichen Limoniten, bei denen die Entwässerung des α -FeOOH zu γ -Fe₂O₃ führt, das dann anschließend unter Wärmeabgabe zu α -Fe₂O₃ kristallisiert. Es ist wahrscheinlich, daß auch für die synthetischen Präparate die gleiche Erklärung zutrifft. Es handelt sich jedenfalls bei diesen Proben um einen bei der Kristallisation durchlaufenen Zwischenzustand, da der exotherme Pik nach weiterer Alterung wieder verschwindet. Auch die in der Reihe A unter pH 11 und 12 gealterten Gele zeigen ein solches Verhalten.

Versuchsreihe D: Einflüsse auf die Kristallisationsgeschwindigkeit

Temperaturwirkung

Bei den bisherigen Untersuchungen wurden manche Gele zwecks schnellerer Kristallisation der Temperatur von 60° C ausgesetzt und die Ergebnisse auch für eine Alterung bei Zimmertemperatur als gültig angenommen. Dieses Verfahren wird durch die folgende Untersuchung gestützt.

Die Alterung eines wie üblich aus Eisenchloridlösung mit Ammoniak bis pH = 7,5 gefällten Gels wurde in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Die nur kurz ausgespülten Gele alterten bei pH = 7,5 in verschlossenen Gläsern unter H₂O. Die Probe D 6 wurde im Autoklaven bei einem Druck von 3 At erhitzt. Tab. 3 zeigt die Versuchsdaten und Ergebnisse.

Tabelle 3

Nr.	Temperatur	Alterungs- dauer	Ergebnis (röntgenogr.)
D 1	50° C	16 Tage	schwache Linien: Goethit u. wenig Hämatit
D 2	50° C	32 Tage	deutliche Linien: Goethit u. wenig Hämatit
D 3	60° C	3 Tage	sehr schwache Linien: Goethit u. wenig Hämatit
D 4	60° C	14 Tage	deutliche Linien: Goethit u. wenig Hämatit
D 5	90° C	20 Std.	deutliche Linien: Hämatit und Goethit
D 6	120° C	5 Std.	starke Linien: Hämatit u. wenig Goethit

Die Ergebnisse zeigen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit in hohem Maße mit der Temperatur ansteigt.

Die Proben D 2, D 4, D 5, die bei 50°, 60° und 90° C alterten, sind auf Grund der Linienintensitäten im gleichen Ausmaß kristallisiert. Trägt man die zugrunde liegenden Alterungszeiten im logarithmischen Maßstab

gegen die Temperatur auf, so liegen die drei Punkte auf einer Geraden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit steigt somit im Bereich zwischen 50° und 90° C annähernd exponentiell mit der Temperatur an. Eine Extrapolation auf 20° C führt zu einer Alterungszeit von rund 500 Tagen. Diese Zeit liegt in der erwarteten Größenordnung, wenn man beachtet, daß das 325 Tage alte Präparat A 38 (vgl. Tab. 1) erst schwache Linien zeigt.

Bei Temperaturen oberhalb 60° C kristallisiert das Gel um so mehr zu Hämatit, je höher die Temperatur während der Alterung ist. Die Proben D 4, D 5 und D 6 (bei 60, 90 und 120° C) zeigen dieses Verhalten recht deutlich. Da der Hämatitgehalt des unter Zimmertemperatur gealterten Präparates A 38 ungefähr gleich hoch ist wie bei der bei 50° C gealterten Probe D 2, folgt, daß im Bereich geringer Temperaturen bis zu 50–60° C die Temperatur bei der Alterung dieser Gele kaum einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Endproduktes hat. Aus diesem Grund wurde oft eine Alterungstemperatur von 60° C gewählt, da die Alterungsdauer von 14 Tagen noch zeitlich akzeptabel ist.

Spätere Versuche schränken diese Verfahrensweise wieder etwas ein, da unter anderen chemischen Bedingungen bei 60° C Hämatit kristallisieren kann, während sich bei Zimmertemperatur Goethit bildet. Bildet sich bei 60° C reiner Hämatit, so ist eine Extrapolation auf Zimmertemperatur unsicher. Entsteht aber ein Gemisch aus Goethit und Hämatit oder nur Goethit, so ist nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich, daß mit der entsprechenden Bildung auch bei Zimmertemperatur zu rechnen ist.

Keimwirkung

Um den Einfluß von Keimen zu ermitteln, wurde die Alterung unter Zusatz von Goethit als auch Hämatit verfolgt. Die wässrigen Goethit- bzw. Hämatitsuspensionen wurden durch intensives Schütteln gut mit den Gelen vermengt. Verwendet wurden synthetische Produkte, weil hier die Korngröße bei weitem geringer ist, als man durch intensives Pulvern natürlicher Proben erreichen kann. So kann man recht viele Keime zusetzen, ohne daß ihr Gewichtsanteil am Gel so hoch wird, daß die Interferenzen der Keime an den Röntgenintensitäten des kristallisierten Gels merklichen Anteil haben.

Es zeigt sich, daß Zusatz von Goethit oder Hämatit die Kristallisation des Gels beschleunigt. Die Proben alterten etwa in der halben Zeit, wie die Gele ohne zugesetzte Keime zur Kristallisation benötigen. Auf die Richtung der Kristallisation haben die Keime dagegen keinen Einfluß. Sowohl die Gele mit Goethit als auch Hämatit kristallisierten zu demjenigen Endprodukt, welches auch ohne Zusatz erhalten wird. Je nach dem pH-Wert entstand reiner Goethit oder mit wenig Hämatit verunreinigtes α -FeOOH.

Weitere Einflüsse

Die Untersuchungen zeigten, daß das Gel nur im nassen Zustand unter Wasser bzw. Lösung altert. Trocknet man ein Gel ein, so wird die Kristallisation verhindert oder zumindest sehr stark abgebremst. So zeigte ein unter $\text{pH} = 8,6$ gealtertes Gel zur Zeit der Eintrocknung röntgenographisch nur schwache Streifen, die das getrocknete und gepulverte Gel auch noch sieben Monate später aufwies. Bei dem unter Lösung weiter gealterten Gel traten dagegen schon 3 Monate später deutliche Linien auf.

Um Anhaltspunkte über die Bedeutung der OH^- -Ionen bei der Kristallisation zu gewinnen, wurde untersucht, ob diese während der ganzen Alterung beschleunigend wirken oder ob schon eine kürzere Einwirkung genügt, um eine beschleunigte Kristallisation einzuleiten. Dazu wurde ein Gel aus FeCl_3 -Lösung mit NH_3 gefällt und mit KOH auf $\text{pH} = 11$ gebracht. Ein Teil des Gels wurde nach 20 Std. mit HCl auf $\text{pH} = 7,6$ gebracht, während ein anderer Teil nach 12 Tagen neutralisiert wurde. Nach 25 Tagen Alterungsdauer wurde an Hand einer Guinieraufnahme das bei $\text{pH} = 11$ weitergealterte Gel mit den beiden nach verschiedenen Zeiten neutralisierten Proben verglichen. Das 25 Tage unter $\text{pH} = 11$ gealterte Gel zeigt deutliche Goethitlinien, die 12 Tage unter diesem pH -Wert gealterte Probe schwache Goethitlinien und das nach 20 Std. neutralisierte Gel wies nur schwache Bänder auf. Die Wirkung der OH^- -Ionen erstreckt sich somit über die gesamte Dauer der Kristallisation.

Versuchsreihe E: Die Wirkung von Ionenzusätzen

Die bisherigen Untersuchungen zeigten bereits, daß fremde Ionen auf den Alterungsweg des Eisen (III)-hydroxydgels bedeutenden Einfluß haben. Unter neutralen pH -Werten bildete sich überwiegend Goethit, wenn NH_4^+ -Ionen in der Lösung waren. Fehlten diese und waren K^+ -Ionen anwesend, so entstanden vorwiegend Hämatit und nur sehr wenig Goethit.

Obwohl diese Ergebnisse die natürliche Bildung von Hämatit und Goethit besser erklären als die früheren Untersuchungen, können sie noch nicht alle Naturvorkommen auf zwanglose Weise klären. So konnten im neutralen pH -Bereich die Minerale nicht rein hergestellt werden, obwohl sie in der Natur meist getrennt vorliegen. Extreme pH -Werte werden nur in seltenen Fällen zur Erklärung herangezogen werden können. Auch NH_4^+ -Ionen sind nicht immer vorhanden.

Um diese Lücken weiter zu schließen, wurde der spezifische Einfluß mehrerer Ionen untersucht. Es wurden dabei die Ionen zugesetzt, die auch in der Natur in hohem Maße vertreten sind. Die Zusätze wurden, soweit sie nicht mit der sauren FeCl_3 -Lösung reagierten, vor der Fällung zugegeben. Anderenfalls wurden sie gleich nach der Ausfällung des Eisen

(III)-hydroxydgels zugesetzt. Der Zusatz von Salzen erfolgte in gelöster Form.

Soweit die Zusätze einen Einfluß auf die Alterung des Gels haben, ist zu erwarten, daß dieser Einfluß bei hoher Konzentration der zugefügten Ionen besonders groß ist. Deshalb wurde die Alterung unter etwas höheren Salzkonzentrationen verfolgt, als sie normalerweise in der Natur vorkommen.

Die Tab. 4 gibt die Versuchsbedingungen und Ergebnisse an.

Die Gele E 3 a, E 3 b, E 4 und E 15 wurden aus FeCl_3 -Lösung mit KOH ausgefällt, wobei in der Lösung KCl verblieb. Alle übrigen Proben wurden durch Fällung von FeCl_3 -Lösung mit NH_3 gewonnen. Nach der Ausfällung wurde die Fällungslösung nur bei den Proben E 15 und E 20 abfiltriert; das Gel E 1 wurde sehr gründlich ausgewaschen.

Außer den zugesetzten Stoffen enthalten die Lösungen, die mit NH_3 gefällt wurden, NH_4^+ , NH_3 und Cl^- .

Gemäß dem Gleichgewicht der Reaktion $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ist bei $\text{pH} = 7,5$ das Verhältnis

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \approx 55.$$

Da $[\text{NH}_3]$ gegen $[\text{NH}_4^+]$ gering ist, wurde in der Tab. 4 nur die NH_4^+ -Konzentration angegeben, zu der auch die geringe Menge NH_3 gerechnet wurde.

Manche Gele wurden außerdem mit KOH auf den pH -Wert 11 gebracht. Bei diesem pH ist das Verhältnis

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{1}{60}.$$

Hier ist $[\text{NH}_4^+]$ sehr klein gegen $[\text{NH}_3]$, so daß die Ammoniumionen vernachlässigt werden können, zumal auch die NH_3 -Konzentration infolge Ammoniakverdunstung nicht mehr den vollen Wert hat. Die Kationen zu Cl^- sind nun die Kaliumionen. Bei $\text{pH} = 11$ enthalten diese Lösungen somit außer den zugesetzten Ionen noch KCl und NH_3 .

Die tabellierten Konzentrationen vermindern sich in Wirklichkeit noch um den Betrag, den das Gel adsorbiert hat.

Alle Gele wurden bei 60°C getrocknet.

Besprechung der Ergebnisse

Die Probe E 2 a, welche mit NH_3 gefällt wurde und keinen Ionen-zusatz aufweist, enthält wie die bereits früher mit NH_3 gefällten und unter neutralem pH gealterten Gele etwa 70% Goethit und 30% Hämatit. Da die früheren Gele im Gegensatz zur Probe E 2 a von der NH_4Cl -Fällungslösung abfiltriert wurden, zeigt der Vergleich, daß die Höhe der NH_4Cl -Konzentration von einer gewissen Grenze an keinen Einfluß auf die Alterung des Gels hat.

Erst ein Auswaschen des Gels beeinflusst die Alterungsrichtung. So enthält das gründlich ausgewaschene Gel E 1 nur noch etwa 40% Goethit und 60% Hämatit. Dieses Ergebnis stimmt nur in der Tendenz mit den Ergebnissen von Weiser und Milligan (18) überein, die durch Alterung eines gut ausgewaschenen Gels nur Hämatit erhielten.

Tabelle 4

Nr.	Art der Probe	Fällungs- mittel	Alterungsmedium	pH	Alterungszeit u. Temperatur	Ergebnis (röntgenogr.)
E 1	gründl. ausgewaschen	NH ₄ OH	H ₂ O + Spuren NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Hämatit und Goethit
E 2 a	ohne Zusatz . . .	NH ₄ OH	0,45 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 2 b	ohne Zusatz . . .	NH ₄ OH	0,45 m KCl + NH ₃	11,0	25 Tage, 18° C	Goethit
E 3 a	ohne Zusatz . . .	KOH	0,45 m KCl	7,5	14 Tage, 60° C	Hämatit und Goethit
E 3 b	ohne Zusatz . . .	KOH	0,45 m KCl + K ⁺	11,0	25 Tage, 18° C	Goethit
E 4	Zusatz von NH ₄ Cl .	KOH	0,15 m KCl + 0,15 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 5 a	Zusatz von KCl . .	NH ₄ OH	0,3 m KCl + 0,45 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 5 b	Zusatz von KCl . .	NH ₄ OH	0,75 m KCl + NH ₃	11,0	25 Tage, 18° C	Goethit
E 6 a	Zusatz von KCl . .	NH ₄ OH	0,6 m KCl + 0,45 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 6 b	Zusatz von KCl . .	NH ₄ OH	1,05 m KCl + NH ₃	11,0	25 Tage, 18° C	Goethit
E 7	Zusatz von NaCl . .	NH ₄ OH	0,1 m NaCl + 0,15 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 8	Zusatz von KNO ₃ .	NH ₄ OH	0,1 m KNO ₃ + 0,15 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 9	Zusatz von MgCl ₂ .	NH ₄ OH	0,1 m MgCl ₂ + 0,15 m NH ₄ Cl	7,5	14 Tage, 60° C	Hämatit wenig Hämatit
E 10 a	Zusatz von CaCl ₂ . .	NH ₄ OH	0,3 m CaCl ₂ + 0,45 m NH ₄ Cl	7,5	260 Tage, 18° C 14 Tage 60° C	Hämatit u. s. wenig Goethit wenig Hämatit
E 10 b	Zusatz von CaCl ₂ . .	NH ₄ OH	0,3 m CaCl ₂ + 0,45 m KCl + NH ₃	11,0	330 Tage, 18° C 25 Tage, 18° C	Goethit

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Art der Probe	Fällungs- mittel	Alterungsmedium	pH	Alterungszeit u. Temperatur	Ergebnis (röntgenogr.)
E 11	Zusatz von $\text{SrCl}_2 \cdot \cdot$	NH_4OH	$0,1 \text{ m } \text{SrCl}_2 + 0,15 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	20 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 12	Zusatz von $\text{BaCl}_2 \cdot$	NH_4OH	$0,1 \text{ m } \text{BaCl}_2 + 0,15 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	20 Tage, 60° C	Goethit und wenig Hämatit
E 13	Zusatz von $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot$	NH_4OH	$0,1 \text{ m } \text{K}_2\text{SO}_4 + 0,15 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	14 Tage, 60° C 290 Tage, 18° C	Goethit und wenig Hämatit wenig Goethit
E 14	Zusatz von $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot$	NH_4OH	$0,1 \text{ m } \text{K}_2\text{CO}_3 + 0,15 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	14 Tage, 60° C 45 Tage, 18° C	Hämatit Goethit
E 15	Zusatz von $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot$	KOH	$0,1 \text{ m } \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{sehr wenig } \text{KCl}$	7,5	20 Tage, 60° C 150 Tage, 18° C	Goethit und etwas Hämatit Goethit
E 16	Zusatz von Na_2HPO_4	NH_4OH	$0,1 \text{ m } \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,15 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	14 Tage, 60° C 3 Tg., 160° C	röntgenamorph röntgenamorph
E 17	Zusatz von Na_2HPO_4	NH_4OH	$0,005 \text{ m } \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,15 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	20 Tage, 60° C 570 Tage, 18° C	röntgenamorph röntgenamorph
E 18 a	Zusatz von Na_2SiO_3	NH_4OH	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0,1 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	20 Tage, 60° C	röntgenamorph
E 18 b	Zusatz von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot$	NH_4OH	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0,1 \text{ m } \text{KCl} + \text{NH}_3$	11,0	20 Tage, 60° C	röntgenamorph
E 19 a	Zusatz von Quarzglas	NH_4OH	Quarzglas + $0,1 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$	7,5	20 Tage, 60° C 600 Tage, 18° C	sehr wenig Hämatit röntgenamorph
E 19 b	Zusatz von Quarzglas	NH_4OH	Quarzglas + $0,1 \text{ m } \text{KCl} + \text{NH}_3$	11,0	20 Tage, 60° C	röntgenamorph
E 20	Zusatz v. Meerwasser	NH_4OH	Meerwasser + sehr wenig NH_4Cl	7,5	20 Tage, 60° C 570 Tage, 18° C	Hämatit röntgenamorph

Auch ein wiederholter Versuch konnte deren Ergebnis nicht bestätigen.

Die Gele E 3 a und E 3 b, welche mit Kalilauge gefällt wurden, enthalten mehr Goethit als die entsprechenden Proben der Reihe C, welche ebenfalls mit KOH gefällt wurden. Dieser Unterschied kann vielleicht damit begründet werden, daß das Gel der Reihe C nach der Fällung etwas ausgewaschen wurde. Wenn sich auch die Ergebnisse in quantitativer Hinsicht von den Ergebnissen der Reihe C etwas unterscheiden, so bestätigt die Wiederholung doch ganz klar, daß eine Fällung mit Kalilauge gegenüber Ammoniak eine deutliche Verschiebung der Gelalterung zum Hämatit hin bewirkt. Dieser Effekt kann nicht auf die Wirkung der Kaliumionen zurückgeführt werden, wie die Proben E 5 a und E 6 a zeigen. Hier wurde vor der Fällung KCl in verschiedenen Mengen zugesetzt, ohne daß die Alterung unter dieser Lösung eine Änderung gegenüber dem ohne Ionenzusatz gefällten Gel E 2 a erfuhr. Dagegen zeigt die Probe E 4, der vor der Fällung mit KOH NH_4Cl zugesetzt wurde, daß die NH_4^+ -Ionen die Alterung des Gels zu Goethit lenken. Somit ist dem NH_4^+ -Ion der Unterschied bei der Fällung mit Ammoniak gegenüber Kalilauge zuzuschreiben.

Der Zusatz von NaCl oder KNO_3 (E 7 und E 8) bewirkt keine Verschiebung der Alterungsrichtung. Die Versuche zeigen, daß die einwertigen Ionen von KCl, NaCl, KNO_3 keinen Einfluß auf die Alterung ausüben bzw. daß sich die Wirkung der einwertigen Anionen und Kationen kompensiert.

Einen deutlichen Einfluß haben dagegen einige zweiwertige Ionen. Um die Wirkung dieser Ionen zu ermitteln, wurden nur Chloride zweiwertiger Kationen oder Alkalisalze mehrwertiger Anionen zugesetzt. Wenn eine Verschiebung der Alterungsrichtung bei Zusatz dieser Salze eintritt, dann kann sie eindeutig den mehrwertigen Ionen zugeschrieben werden.

Die Proben E 9 bis E 12 zeigen nun, daß die zweiwertigen Kationen Mg^{2+} und Ca^{2+} die Alterung des Gels sehr stark zu Hämatit lenken, dagegen Sr^{2+} und Ba^{2+} keinen Einfluß haben. Die Alterung unter MgCl_2 -Lösung von $\text{pH} = 7,5$ führt bei 60°C und auch bei Zimmertemperatur zu reinem Hämatit, während unter CaCl_2 -Lösung nur sehr wenig Goethit mit entsteht. Bei $\text{pH} = 11$ überwiegt dagegen noch der Einfluß der OH^- -Ionen, so daß sich hier weiterhin Goethit bildet.

Ein Zusatz von K_2SO_4 (Probe E 13) hat keine Veränderung zur Folge, wenn das Gel bei 60°C altert. Bei Zimmertemperatur kristallisiert dagegen das Gel bei $\text{pH} = 7,5$ sehr langsam nur zu Goethit.

Der Probe E 14 wurde K_2CO_3 zugefügt. Bei $\text{pH} = 7,5$ liegt gemäß der Dissoziation der Kohlensäure nur annähernd 1‰ als CO_3^{2-} -Ion vor. Ungefähr 90% liegt als HCO_3^- -Ion vor, während sich der Rest auf H_2CO_3 - und CO_2 -Moleküle verteilt. Unter einer Lösung dieser Zusammensetzung — abgesehen von dem immer anwesenden NH_4Cl — alterte das Gel schon

bei $\text{pH} = 7,5$ und bei Zimmertemperatur im Verlauf von 45 Tagen zu reinem Goethit.

Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die natürlichen Bildungen von großer Bedeutung, da auch in der Natur HCO_3^- -Ionen in hohem Maße vorhanden sind.

Wird das Gel unter der vorher beschriebenen Lösung (E 14) gleich nach der Fällung der Temperatur von 60°C ausgesetzt, so führt die Alterung bei dieser Temperatur zu Hämatit. Das Ergebnis zeigt, daß sich unter bestimmten chemischen Bedingungen bei höherer Temperatur Hämatit bilden kann, während bei Zimmertemperatur das Gel zu Goethit kristallisiert.

Da die Kristallisation des Gels bei Zimmertemperatur und neutralem pH zu Goethit unter dem Einfluß von HCO_3^- -Ionen sehr bedeutungsvoll ist, wurde auch die Wirkung dieser Ionen auf ein mit KOH gefälltes Gel untersucht (E 15). Dabei entsteht abweichend von dem mit NH_3 gefällten Gel E 14 bei 60°C vor allem Goethit und nur wenig Hämatit. Die Alterung bei Zimmertemperatur führt dagegen auch hier wieder zu reinem Goethit.

Der Probe E 16 wurde Na_2HPO_4 zugesetzt. In Lösung liegen bei $\text{pH} = 7,5$ annähernd 70% HPO_4^{2-} -Ionen und 30% H_2PO_4^- -Ionen vor. Diese Ionen verhindern nun selbst bei hohen Temperaturen jegliche Kristallisation. So war das Gel E 16 nach einer dreitägigen Erhitzung auf 160°C bei 7,7 At Druck im Autoklaven noch amorph (vgl. dagegen Versuch D 6, Tab. 3). Versuche mit wesentlich geringerer Phosphatkonzentration (E 17) führten ebenfalls zu keiner Kristallisation. Die Phosphationen werden in hohem Maße von dem Gel adsorbiert.

Auch ein Zusatz von Wasserglaslösung (E 18 a und E 18 b) behindert die Kristallisation. Um den Einfluß der Kieselsäure in anderer Weise zu prüfen, wurde in der Kugelmühle sehr fein gemahlenes Quarzglas dem Eisen (III)-hydroxydgel zugesetzt. Die Proben E 19 a und E 19 b alterten unter je 100 ml H_2O , denen jeweilig 600 mg Quarzglas zugesetzt waren. Die bei der Lösung des Quarzglases sich bildenden Ionen oder Moleküle behindern ebenfalls die Kristallisation. Bei $\text{pH} = 7,5$ bildet sich nur bei 60°C eine geringe Menge Hämatit. Obwohl die Alterung unter $\text{pH} = 11$ bisher relativ schnell zur Bildung von Goethit führte, blieb die Probe E 19 b — wohl infolge der höheren Löslichkeit der Kieselsäure bei höherem pH — vollständig röntgenamorph.

Das Gel E 20 alterte unter natürlichem Meerwasser. Die Alterung bei 60°C führte zu Hämatit, während bei Zimmertemperatur nach bisher 570 Tagen noch keine Kristallisation eintrat. Da auch das Gel E 14 unter dem Einfluß von HCO_3^- - und NH_4^+ -Ionen bei 60°C zu Hämatit kristallisierte, bei Zimmertemperatur dagegen Goethit entstand, könnte auch die Alterung unter Meerwasser bei Zimmertemperatur noch zu Goethit führen.

Deutung der Ergebnisse

Über die Konstitution des braunen Gels konnte trotz zahlreicher Arbeiten bisher keine Einigkeit erzielt werden. Nach Weiser und Milligan (18, 19) soll das Gel aus extrem kleinen Hämatitpartikeln bestehen, die in wechselnder Menge H_2O adsorptiv und kapillar gebunden halten. Bei der Elektronenbeugung an einem frisch gefällten Gel erhielten sie Interferenzen von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Durch ultrarotspektroskopische Messungen konnten dagegen Glemser und Riek (7) zeigen, daß im braunen Gel ein großer Prozentsatz des Wassers in Form von OH-Gruppen vorliegt. Aus den Ergebnissen schließen sie, daß unmittelbar bei der Fällung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gebildet wird und daraus durch Kondensation unter Wasseraustritt Produkte mit weniger OH-Gruppen entstehen. Die Kondensation kann bis zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fortschreiten. In Anlehnung an Glemser und Riek wurde deshalb in dieser Arbeit das Gel als Eisen (III)-hydroxydgel bezeichnet.

Die Anschauung, daß das braune Gel aus kleinsten Hämatitpartikeln besteht, ist auch nach den eigenen Ergebnissen kaum mehr haltbar, da die verschiedenen Ionen die Alterung des Gels sowohl zu Hämatit als auch zu Goethit lenken können.

Die Wirkung dieser Ionen kann nicht durch gewöhnliche chemische Reaktionen mit dem Eisen (III)-hydroxydgel erklärt werden. Ein Einfluß der Ionen auf die Alterungsrichtung des Gels durch ihr bloßes Vorhandensein in der Lösung ist ebenfalls schwer vorstellbar.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich am besten unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachten, wenn man einen Einfluß durch Adsorption der Ionen an der Oberfläche des Gels annimmt, zumal bekannt ist, daß das feinteilige Gel Ionen und Moleküle in hohem Maße adsorbiert. Die verschiedenen Ionen werden dabei nicht alle gleich stark adsorbiert. Im allgemeinen werden mehrwertige Ionen stärker adsorbiert.

Nach den bisherigen Untersuchungen ist der Ladungssinn der bevorzugt adsorbierten Ionen dafür maßgebend, ob das Gel zu Hämatit oder Goethit kristallisiert. Bevorzugte Adsorption positiver Ionen führt zur Bildung von Hämatit und adsorbierte negative Ionen lenken die Alterung zu Goethit. Die positiven Ionen H^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} bewirken die Bildung von Hämatit in besonders starkem Maße, während K^+ , Na^+ , sowie Sr^{2+} und Ba^{2+} einen geringen Einfluß haben. Die Kristallisation von Goethit wird besonders durch die Adsorption von OH^- , HCO_3^- und SO_4^{2-} begünstigt; Cl^- sowie NO_3^- sind hingegen von geringerer Wirkung.

In dieses Bild fügt sich auch zwanglos die Tatsache, daß aus dem gleichen Gel ein Gemisch von Hämatit und Goethit nebeneinander entstehen kann und daß das Verhältnis zwischen den beiden Mineralen je nach der Lösungszusammensetzung variiert. Im einzelnen werden die sehr kleinen Gelpartikel die in der Lösung anwesenden Ionen nicht alle im gleichen Verhältnis adsorbieren. Werden im Mittel irgendwelche

positiven und negativen Ionen gleich stark adsorbiert, so werden im einzelnen bei einem Teil der Partikel doch die positiven Ionen überwiegen, während andere Gelteilchen einen geringen negativen Ladungsüberschuß tragen können. So könnte das Gel teils zu Hämatit und teils zu Goethit kristallisieren. Bei der bevorzugten Adsorption eines in der Lösung vorhandenen positiven Ions werden nur noch wenige Partikel einen negativen Überschuß adsorbieren können, und es entsteht überwiegend Hämatit. Andererseits werden bei stärkerer Adsorption eines negativen Ions nur noch wenige Teilchen einen positiven Ladungsüberschuß auf sich vereinigen können, so daß sich vorwiegend Goethit bildet, wie z. B. bei allen höheren pH-Werten, bei denen ja OH^- besonders stark adsorbiert ist.

Der Ausdruck „stärkere Adsorption“ bezieht sich in diesem Zusammenhang und auch in den folgenden Ausführungen immer auf einen Vergleich der adsorbierten Ladungseinheiten, also nicht auf die Anzahl der adsorbierten Ionen selbst. Nur bei gleicher Wertigkeit der adsorbierten Ionen entfällt diese Unterscheidung.

Die experimentell erwiesene „Konkurrenz“ der einzelnen Ionen stützt ebenfalls die Anschauung des adsorptiven Einflusses. So haben Na^+ , K^+ auf der einen Seite und Cl^- , NO_3^- andererseits gleiche Wirkung, so daß die Zugabe der entsprechenden Salze keine Verschiebung des Hämatit-Goethitverhältnisses bewirkt. Ca^{2+} hat dagegen einen größeren Einfluß als Cl^- , und es entsteht bei pH 7,5 fast nur Hämatit. Infolge der starken Anlagerung von OH^- , die weitaus stärker ist als die Adsorption von Ca^{2+} , bildet sich bei pH = 11 wieder Goethit.

Die entwickelten Anschauungen werden besonders durch Untersuchungen von Hazel und Ayers (8) gestützt, in denen die Wanderungsgeschwindigkeit von Eisen (III)-hydroxydsolteilchen im elektrischen Feld in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener Ionen, die der kolloidalen Lösung zugesetzt wurden, gemessen wurde. Die Untersuchungen zeigen, daß H^+ und OH^- den weitaus größten Einfluß haben, denn bei pH = 8,6 findet sogar eine Umkehr der Wanderungsrichtung statt. Es wird somit positives Eisen (III)-hydroxydsol oberhalb pH = 8,6 umgeladen und entsprechend wird negatives Sol unterhalb pH = 8,6 in positives Sol überführt.

KCl in verschiedenen Konzentrationen verändert die Wanderungsgeschwindigkeit positiver oder negativer Solteilchen nicht. BaCl_2 erniedrigt dagegen die Geschwindigkeit negativer Teilchen; die Wanderungsgeschwindigkeit positiver kolloidaler Teilchen wird zunehmend vermindert, wenn K_2CO_3 , K_2SO_4 oder KH_2PO_4 zugesetzt wird.

Wird die Wanderungsgeschwindigkeit positiv geladener Solteilchen durch Zusatz eines Salzes vermindert, so bedeutet dieses, daß das Anion stärker adsorbiert wird als das Kation. Entsprechend wird bei Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit negativer kolloidaler Teilchen durch Zusatz eines Salzes das Kation stärker adsorbiert als das Anion. Somit

ergeben die Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit, daß K^+ und Cl^- in gleichem Maße adsorbiert werden, Ba^{2+} stärker als Cl^- adsorbiert wird, und Karbonat-, Sulfat- und Phosphationen in wachsendem Maße stärker adsorbiert werden als Chlorionen. H^+ wird etwas stärker als OH^- adsorbiert, da der isoelektrische Punkt bei $pH = 8,6$ etwas im basischen Bereich liegt.

Bei der Alterung des Gels unterscheiden sich die Ionen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Bildung von Goethit und Hämatit annähernd in der gleichen Weise. Das spricht dafür, daß die Ionen infolge Adsorption an der großen Oberfläche des Gels die Alterungsrichtung beeinflussen.

So bewirkte ein Zusatz von K_2CO_3 und K_2SO_4 die Alterung des Gels zu Goethit entsprechend der stärkeren Adsorption von HCO_3^- und SO_4^{2-} gegenüber K^+ . Ein Zusatz von KCl hatte keinen Einfluß auf die Alterungsrichtung, was damit übereinstimmt, daß K^+ und Cl^- gleich stark adsorbiert werden. Deshalb alterte auch das Gel nach der Fällung mit KOH unter KCl -Lösung von $pH = 7,5$ zu einem Gemisch von Hämatit und Goethit in annähernd gleichen Teilen (s. Probe E 3 a).

Die stärkere Adsorption von H^+ gegenüber OH^- kommt auch bei der Alterung des Gels darin zum Ausdruck, daß sich bei $pH = 5$ — allerdings bei $60^\circ C$ — schon reiner Hämatit bildete, dagegen erst bei $pH = 11$ reiner Goethit entstand.

Aus der Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten ging hervor, daß Ba^{2+} stärker adsorbiert wird als Cl^- . Bei der Alterung des Gels zeigt Ba^{2+} jedoch ein abweichendes Verhalten, denn ein Zusatz von $BaCl_2$ hatte keinen Einfluß auf die Alterungsrichtung des Gels, obwohl man infolge der stärkeren Adsorption des Ba^{2+} gegenüber dem Cl^- eine Verschiebung zugunsten des Hämatits hätte erwarten sollen. Über die Wirkung von HPO_4^{2-} -Ionen kann noch keine Aussage gemacht werden, da durch sie die Kristallisation des Gels in der zur Verfügung stehenden Versuchszeit verhindert wurde.

Die häufige Übereinstimmung zwischen dem Einfluß der Ionen auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Eisen (III)-hydroxydsolteilchen und ihrem Einfluß auf die Alterungsrichtung des Gels stützt die Anschauung, daß die positive bzw. negative Aufladung der Gelpartikel entscheidend für die Kristallisation zu $\alpha-Fe_2O_3$ bzw. $\alpha-FeOOH$ ist. Daß eine Aufladung wirklich stattfindet, wird durch die Tatsache erhärtet, daß das braune Gel durch H^+ - und Fe^{3+} -Ionen zu einem positiven Sol peptisiert werden kann (s. a. Probe B 3, B 4 a und B 5 a, Tab. 2) und OH^- und mehrwertige Anionen das Gel zu einem negativen Sol peptisieren können (vgl. u. a. Weiser, 17). Eine Peptisation setzt eine viel stärkere Aufladung voraus, als für die Alterung des (natürlich nicht peptisierten) Gels in Betracht gezogen wird.

Offenbar wird das Mg^{2+} besonders stark adsorbiert; denn bei der Alterung des mit NH_4OH gefällten Gels kristallisiert nach Zusatz von $MgCl_2$ das Gel bei Zimmertemperatur vollständig zu Hämatit. Ca^{2+}

wird wohl weniger stark adsorbiert, und so bildete sich aus dem Gel bei Zusatz von CaCl_2 neben Hämatit schon etwas Goethit. Bei den schwächer adsorbierten Ionen Sr^{2+} , Ba^{2+} und K^+ hatte ein Zusatz ihrer Chloride keinen Einfluß auf die Alterungsrichtung des Gels, welches (wie auch ohne Zusatz) zu Goethit und wenig Hämatit alterte.

Bei der Fällung mit NH_4OH und der dadurch bedingten Alterung unter NH_4Cl bei $\text{pH} = 7,5$ entstand überwiegend Goethit, während bei der Fällung mit KOH und der dadurch bedingten Alterung unter KCl unter dem gleichen pH -Wert Goethit und Hämatit in annähernd gleichen Teilen entstanden. Dieser Unterschied kann noch nicht befriedigend erklärt werden.

Ein Auswaschen des Gels bewirkt eine Verschiebung der Alterungsrichtung zugunsten des Hämatits; denn das gründlich ausgewaschene Gel E 1 (s. Tab. 4) enthält nur noch etwa 40% Goethit und 60% Hämatit, während ohne Auswaschen des mit NH_4OH gefällten Gels sich etwa 70% Goethit und 30% Hämatit gebildet hatten (Probe E 2 a, Tab. 4). Nach Untersuchungen von Wright (20) und Weiser (17) kann durch wiederholtes Auswaschen eines aus FeCl_3 -Lösung gefällten Gels dieses infolge bevorzugten Auswaschens von Cl^- zu einem positiven Sol peptisiert werden. Damit ist auch in diesem Fall die bevorzugte Kristallisation zu Hämatit auf eine positive Aufladung von mehr als der Hälfte der Gelpartikel zurückzuführen.

3. Die Entwässerung des Goethits

Da auch Hämatit durch Entwässerung von Goethit entstehen kann, ist die Umwandlungstemperatur von Goethit in Hämatit von großem petrologischem Interesse.

Nach Untersuchungen von Posnjak und Merwin (13) ist die Zerfallstemperatur des Goethits sehr vom Kristallisationsgrad abhängig. Als niedrigste Temperatur, bei der sehr feinkörniger Goethit zerfallen kann, geben sie 140°C an. Allerdings gelang es Posnjak und Merwin nicht, schon bei dieser Temperatur Goethit in Hämatit zu überführen. Hüttig und Zörner (9) entwässerten eine durch Oxidation von FeSO_4 -Lösung hergestellte Goethitprobe bei 175°C . Schmalz (15) berechnete aus thermodynamischen Daten, daß Goethit in Gegenwart von reinem Wasser bei allen Temperaturen zwischen 0° und 100°C stabil sein soll.

Zur Ergänzung der bisherigen Ergebnisse wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Entwässerung synthetischen Goethits untersucht wurde, der durch Alterung des braunen Gels unter $\text{pH} = 11$ entstand. Das gealterte Gel wurde gründlich ausgewaschen und 16 Std. unter H_2O auf 95°C erhitzt, um vielleicht noch vorhandene amorphe Anteile zur Kristallisation zu bringen. Eine Guinieraufnahme der leuchtend gelben Substanz wies nur Goethitlinien auf, und eine DTA-Aufnahme zeigte keine

exotherme Reaktion eines Gelanteils mehr. Demnach bestand das Präparat aus reinem Goethit.

Entwässerung auf trockenem Wege

Die fein gepulverte Substanz wurde in einen ausgeglühten Porzellantiegel gefüllt und im Trockenschrank entwässert. Die Ausgangstemperatur betrug 110° C. Die Temperatur wurde erst dann auf den nächst höheren Wert erhöht, wenn die Probe während zweier Tage ihr Gewicht nicht mehr veränderte. Streng isobare Bedingungen hinsichtlich des im Ofen herrschenden H_2O -Partialdrucks und des Gesamtdrucks wurden nicht eingehalten.

Die Abb. 3 zeigt den Wassergehalt der Proben in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei verschiedenen Temperaturen. Der Wassergehalt wurde in Mol H_2O pro 1 Mol Fe_2O_3 berechnet.

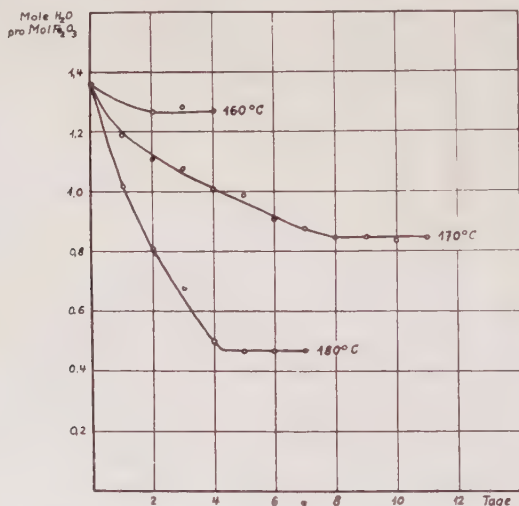


Abb. 3. Entwässerung von Goethit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen

Die Entwässerungsgeschwindigkeit dn/dt (n = Anzahl der ausgetriebenen Mole H_2O pro 1 Mol Fe_2O_3) nimmt bei gleichbleibender Temperatur mit zunehmender Zeit und damit steigendem Entwässerungsgrad ab. Mit zunehmender Entwässerung nehmen an der Entwässerung immer mehr H_2O -Moleküle aus dem inneren Bereich des Kornes teil, die auf Grund des längeren Diffusionsweges erst nach längerer Zeit die Korngrenze passieren.

Die Entwässerungsgeschwindigkeit steigt in hohem Maße mit der Temperatur an. So beträgt sie im Mittel für 170° C 0,064 Mol/Tag und bei 180° C etwas über 0,21 Mol/Tag. Der starke Anstieg kann nicht mit einer entsprechend starken Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit erklärt werden, sondern wird darauf zurückzuführen sein, daß infolge der erhöhten Instabilität des Goethitgitters beträchtlich mehr H_2O -Moleküle in der Zeiteinheit „abgespalten“ bzw. gebildet werden und dann an der Diffusion nach außen teilnehmen.

In Abb. 4 wurde in Abhängigkeit von der Temperatur der Wassergehalt aufgetragen, welcher noch in der Probe verblieb, nachdem Gewichtskonstanz eingetreten war. Die Entwässerungskurve zeigt, daß der synthetische Goethit infolge Adsorption 0,47 Mol H_2O mehr enthält als der Formel entspricht. Nach

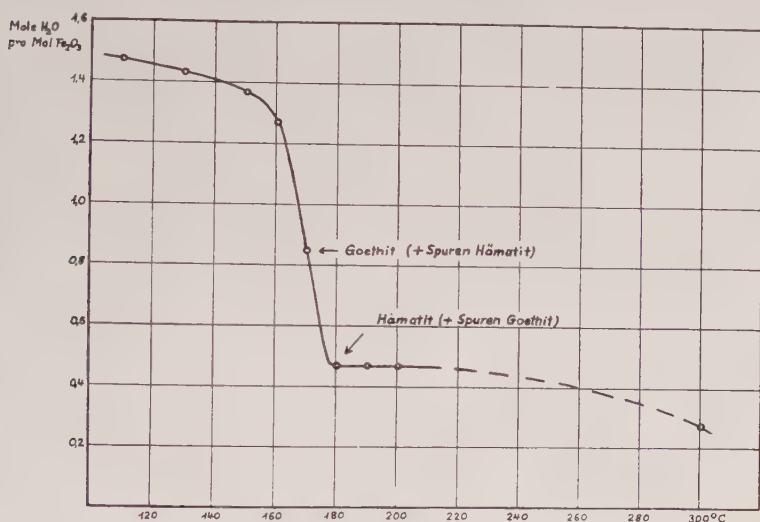


Abb. 4. Entwässerungskurve von Goethit

dem Verlauf der Entwässerungskurve nimmt die Abgabe des strukturegebundenen Wassers ihren Anfang zwischen 150 und 160° C bei einem H_2O -Gehalt von etwa 1,3 Mol. Bei einem Gehalt von 0,85 Mol zeigt die Pulveraufnahme noch die normalen Goethitlinien und daneben ganz schwach die stärkste Hämatitlinie. Die bei 180° und 200° C bis auf 0,47 Mol H_2O entwässerten Proben weisen neben den vollzähligen, aber stark verbreiterten und diffusen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Interferenzen nur noch äußerst schwach die stärkste Goethitlinie auf.

Nun wird in dem Temperaturintervall von 160 bis 180° C nicht nur gebundenes Wasser, sondern weiterhin auch adsorbiertes Wasser abgegeben. Aus dem Kurvenverlauf vor 150° C kann man durch Extrapolation schließen, daß diese Menge ungefähr 0,1 Mol H_2O beträgt.

Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse kann der Entwässerungsvorgang wie folgt beschrieben werden:

Zwischen 150 und 160° C beginnt die Entwässerung des Goethits. Er hat die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{etwa } 0,3 \text{ H}_2\text{O}$. In dem Temperaturintervall bis knapp 170° C ändert er durch Abgabe strukturegebundenen und adsorbierten Wassers seine Zusammensetzung auf etwa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,65 \text{ H}_2\text{O} + 0,25 \text{ H}_2\text{O}$. Obwohl ein Drittel des gebundenen Wassers entfernt ist, ist die Struktur des Goethits noch beständig, und es haben sich nur Spuren von Hämatit gebildet. Erst nach weiterer Entwässerung zwischen 170° und 180° C bricht der Goethit zusammen, und es bildet sich Hämatit; bei 180° C ist der Vorgang fast vollständig beendet. Es ist zu vermuten, daß bei der Umlagerung zu Hämatit das restliche H_2O nicht vollständig abgegeben wird, sondern zunächst in der gestörten

Hämatitstruktur verbleibt und erst bei weiterer Temperaturerhöhung ausgetrieben wird. Bei 180°C liegt Hämatit neben Spuren von H_2O -armem Goethit vor. Auf Grund der Entwässerungskurve kann angenommen werden, daß der Hämatit bei 180°C annähernd 0,2 Mol H_2O in der Struktur eingeschlossen und die gleiche Menge adsorbiert hat. Für eine Einlagerung von H_2O im Hämatit spricht vor allem das gestörte Röntgendiagramm, welches besonders gut eine Guinieraufnahme zeigt: Es sind nicht alle Reflexe diffus und verbreitert — die (1120) und (3030) — Interferenzen erscheinen ganz normal — und es bestehen auch Intensitätsunterschiede zu normalem Hämatit, so daß die Linienverbreiterung sicher nicht nur auf eine geringe Teilchengröße zurückzuführen ist, sondern auf eine gestörte Struktur. Das erklärt die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen von Fricke und Ackermann (4),

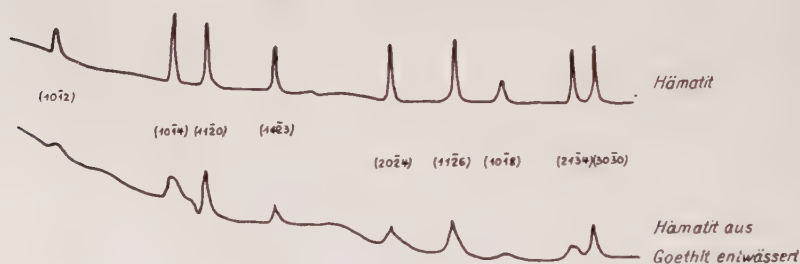


Abb. 5. Photometerkurven

nach denen aus Goethit entwässerter Hämatit einen um so größeren Energiegehalt (kleinere Gitterenergie) hat, je niedriger die Entwässerungstemperatur war.

Die Abb. 5 zeigt die Photometerkurven normalen Hämatits und durch trockene Entwässerung entstandenen Hämatits.

Das Röntgendiagramm des gestörten Hämatits besteht auch noch nach Erhitzung auf 600°C , während nach einer kurzen Erhitzung auf 1000°C scharfe Interferenzen ohne irgendeine Abweichung von dem Diagramm gut kristallisierten natürlichen Hämatits vorliegen. Eine 9 Tage lange Temperung bei 300°C bewirkt keine Veränderung des gestörten Hämatitgitters.

Es ist bekannt, daß der durch Entwässerung aus Goethit gebildete Hämatit erst durch längeres Glühen das letzte Wasser abgibt. Nach einer eigenen Bestimmung enthielt der Hämatit bei 500°C noch einen konstant bleibenden Betrag von 0,14 Mol H_2O pro 1 Mol Fe_2O_3 .

Entwässerung unter H_2O

Die Goethitentwässerung wurde auch unter H_2O verfolgt. Zu diesem Zweck wurde die ungetrocknete Substanz in ein Sinterkorundröhrchen gefüllt und mit H_2O bedeckt, worauf das Röhrchen in einer Stahlbombe

eingeschlossen wurde. Die Bombe selbst wurde wieder im Trockenschrank der Versuchstemperatur ausgesetzt.

Die Versuchsdaten und Ergebnisse sind in Tab. 5 niedergelegt.

Tabelle 5

Nr.	Temperatur	Druck	Versuchsdauer	Ergebnis (röntgenogr.)
F 1	135° C	4,6 At	7 Tage	Goethit
F 2	150° C	6,5 At	15 Tage	Goethit
F 3	170° C	9,4 At	15 Tage	Goethit u. etwas Hämatit
F 4	180° C	11,6 At	4 Tage	Goethit u. etwas Hämatit

Hämatit beginnt sich auch bei diesen Versuchen um 170° C zu bilden. Ein Vergleich der Probe F 4 mit der bei 180° C trocken entwässerten Probe zeigt jedoch, daß unter H₂O die Entwässerung bedeutend langsamer vonstatten geht.

Der wesentlichste Unterschied besteht aber darin, daß die Entwässerung unter H₂O nun nicht zu fehlgeordnetem Hämatit führt, sondern α -Fe₂O₃ mit recht scharfen Reflexen ergibt.

4. Thermische und röntgenographische Untersuchung natürlicher Proben

Zum Vergleich der synthetischen Präparate mit natürlichen Vorkommen wurden 25 verschiedene Goethite und einige Hämatite thermisch und röntgenographisch untersucht. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mittels Guinieraufnahmen.

Die DTA-Kurven zeigen eine große Variabilität der verschiedenen Goethitproben. Die Entwässerungstemperaturen (= Temperatur der Pikspitze) schwanken zwischen 290 und 375° C. Im allgemeinen sind die Röntgenreflexe schärfer, je höher die Entwässerungstemperatur liegt.

In Abb. 6 sind DTA-Aufnahmen einiger typischer natürlicher Goethitproben wiedergegeben. Die Kurven H 1 und H 2 entsprechen zwei Proben, bei denen neben α -FeOOH noch viel amorphe Substanz vorliegt, die unter exothermer Reaktion zu α -Fe₂O₃ kristallisiert. H 3 und H 4 zeigen im Anschluß an die endotherme Entwässerung einen kleinen exothermen Pik. Solche Goethite sollen nach Untersuchungen von Kelly (10) zu γ -Fe₂O₃ entwässern, das anschließend unter exothermer Reaktion zu α -Fe₂O₃ kristallisiert. Bei den synthetischen Goethiten (vgl. Abb. 2) war dieser kleine exotherme Pik als ein Übergangszustand während der Alterung erkannt worden.

Die Proben H 5 und H 6 zeigen einen doppelten Pik, der auch bei synthetischem Goethit häufig auftritt. Die Probe H 5 enthält neben Goethit noch etwas Hämatit. Ein Vergleich der Guinieraufnahmen zeigt,

daß der Hämatitgehalt annähernd der gleiche ist wie der des Präparates A 29 (Tab. 1), also annähernd 20% Hämatit. Die DTA-Kurven dieser beiden Proben zeigen sehr ähnliche Ausschläge um 300° C bei der Abgabe des strukturgebundenen Wassers. Trotz der fast gleichen Zusammensetzung ist diese Ähnlichkeit überraschend, da ja im allgemeinen die DTA-Kurven sehr variabel sind. Die relativ kleinen Ausschläge bei jenen

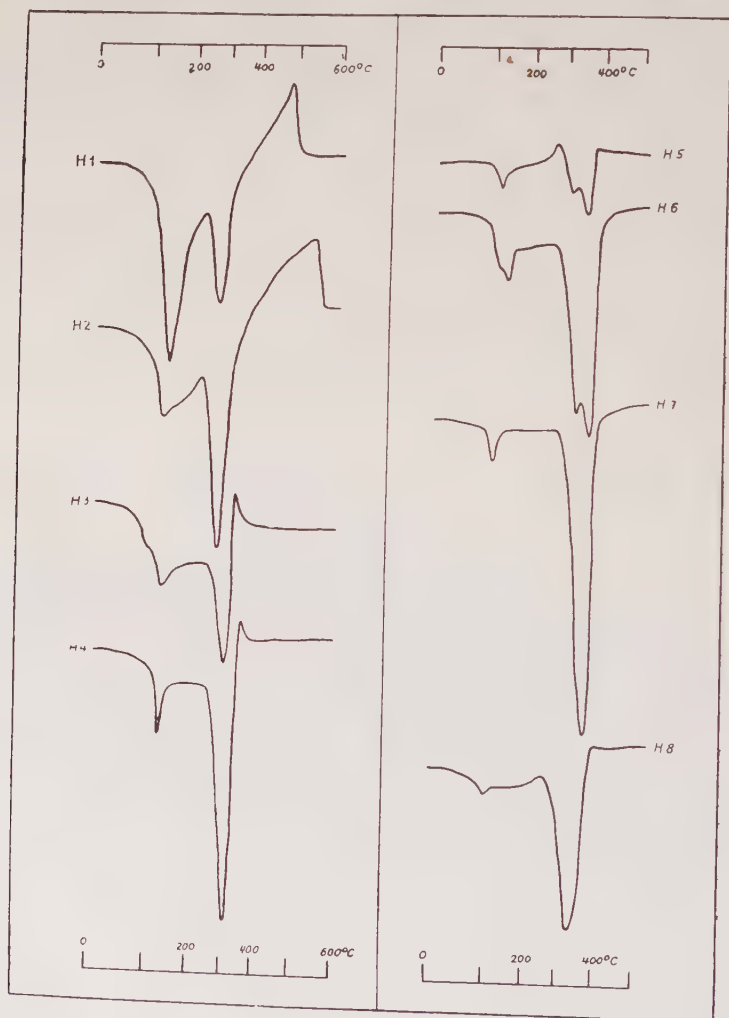


Abb. 6. DTA-Kurven natürlicher Proben

H 1: Eisenocker	Laacher See	H 6: Brauneisenstein	Castro Urdiales
H 2: Raseneisenstein	Hanau	H 7:	Spanien
H 3: Brauneisenstein	Wendenkamp	H 8:	Siegen
H 4:	Marburg		Eichstädt
H 5:	Lauterberg		

Aufnahmen lassen sich nicht durch den geringeren Goethitgehalt infolge der Hämatitbeimengung erklären. Vielmehr zeigen ganz allgemein die Goethitpiks bei natürlichen als auch künstlichen Produkten beträchtliche Unterschiede in der Höhe und in der Fläche. Dieses unterschiedliche Verhalten wird auch durch die Kurven H 7 und H 8 verdeutlicht. Die Probe H 7 besteht nur aus Goethit, während H 8 noch 2,9% Kieselsäuregel enthält. Die Größe der Ausschläge ist nach den Erfahrungen mit synthetischem Goethit sehr von den Alterungsbedingungen abhängig. Die DTA ist somit nicht zur quantitativen Bestimmung des Goethits in Mischungen geeignet, sofern nicht für Vergleichsaufnahmen reiner Goethit der gleichen Herkunft vorliegt.

Bei röntgenographischen quantitativen Mineralanalysen auf Goethit und Hämatit mittels Guinieraufnahmen dürfen für Vergleichsmischungen keine feinfaserigen Ausbildungen wie z. B. Glasköpfe verwandt werden, da diese infolge Textur abweichende Intensitäten liefern.

Unter 13 röntgenographisch untersuchten Hämatiten wurden zwei Proben gefunden, die verbreiterte und in der Intensität abweichende Interferenzen der gleichen Art zeigten, wie sie bei trocken entwässertem Goethit auftraten (vgl. Abb. 6). Es ist somit möglich, daß dieser Hämatit auch durch trockene Entwässerung des Goethits entstanden ist. Ob hiermit ein allgemeines Kriterium vorliegt, auf diese Weise gebildeten Hämatit zu erkennen, werden weitere Untersuchungen zeigen müssen.

Wie vorher nachgewiesen wurde, ist die DTA-Kurve ein gutes Kriterium für das Ausmaß und die Art der Alterung des Eisen (III)-hydroxydgels. Es wurde ferner gezeigt, daß die DTA-Kurven natürlicher Goethite sich in gewissen Einzelheiten unterscheiden und daß diese ebenfalls bei synthetischen Goethiten, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden sind, wieder auftreten. Dies könnte als Hinweis dafür angesehen werden, daß die experimentell durchgeführte Alterung des braunen Gels recht gut den natürlichen Bedingungen entspricht, unter denen Goethit und Hämatit entstehen.

5. Schlußfolgerungen

In der Natur kommen Goethit und Hämatit sowohl getrennt als auch zusammen sedimentär vor. Da beide Minerale unter gleichen physikalischen Bedingungen (p, T) entstehen können und in den meisten Fällen einen gemeinsamen Ursprung in der Reaktion der Fe^{3+} -Ionen mit den OH^- -Ionen haben, konnten die Unterschiede in der Bildung von $\alpha\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bisher nicht erklärt werden. Die im Laboratorium durchgeführte Alterung des Eisen (III)-hydroxydgels zu kristallinen Phasen ist ein Vorgang, der mit den natürlichen Vorgängen verglichen werden kann. Das anfangs röntgenamorphe Gel altert in einer wässrigen Lösung je nach Art und Menge der gelösten Ionen zu Goethit oder zu Hämatit

oder zu einem Gemisch beider Minerale. Die chemischen Bedingungen, unter denen die Alterung des ausgefallenen Eisen (III)-hydroxyd gels erfolgt, sind bestimmend dafür, ob sich auf diesem Wege Goethit oder Hämatit bildet. Nach unseren Untersuchungen bildet sich Goethit, wenn dabei überwiegend negative Ionen adsorbiert werden; Hämatit entsteht dagegen bei überwiegender Adsorption positiver Ionen.

In der Natur liegt meist Goethit vor. Bei den Versuchen bildet sich reiner Goethit aus dem braunen Gel unter dem Einfluß von OH^- -Ionen im basischen Bereich ($\text{pH} \geq 11$) und bei Gegenwart von HCO_3^- - oder SO_4^{2-} -Ionen bereits bei neutralem pH. Da in der Natur gewöhnlich nur mit mittleren pH-Werten gerechnet werden kann, wird bei der natürlichen Bildung des Goethits infolge ihrer Häufigkeit den HCO_3^- -Ionen die größte Bedeutung zukommen. Dadurch wird verständlich, daß sich in der Natur am häufigsten Goethit bildet.

Das Eisen (III)-hydroxyd gel kristallisierte bei den Versuchen unter pH 4 und 5 sowie unter der Wirkung von Mg^{2+} - oder Ca^{2+} -Ionen zu Hämatit. Auf diese Einflüsse kann auch die sedimentäre Bildung von Hämatit in der Natur zurückgeführt werden, da örtlich die Bodenwässer eine vom Durchschnitt sehr abweichende Zusammensetzung haben können. Die Entstehung von Hämatit in der terra rossa findet wahrscheinlich infolge des hohen Gehaltes an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen ihre Erklärung. Weniger häufig kann auch Hämatit durch Entwässerung von Goethit entstehen.

Ebenso zwanglos kann die Bildung eines Gemisches von Hämatit und Goethit verstanden werden. Ein Gemisch beider Minerale entsteht, wenn sich die Wirkung positiver und negativer adsorbierter Ionen annähernd kompensiert. So könnte z. B. der Einfluß der HCO_3^- -Ionen durch Mg^{2+} oder Ca^{2+} aufgehoben werden.

Abschließend möchte ich meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. G. F. Winkler für die Förderung dieser Arbeit aufrichtig danken. Herrn Dr. B. Brehler danke ich herzlich für Hinweise und Diskussionen.

Literatur

1. Albrecht, Magnetische und kristallographische Untersuchungen: Über Eisen (III)-oxyhydrate. Ber. dt. chem. Ges. **62**, 1475 (1929).
2. Baudisch und Albrecht, Gamma ferric oxide hydrate. J. Amer. Chem. Soc. **54**, 943 (1932).
3. Böhm, Über Aluminium- und Eisenhydroxyde I. Z. anorg. Chem. **149**, 203 (1925).
4. Fricke und Ackermann, Über Wärmeinhalt und Struktur aktiver Eisen (III)-oxyde. Z. Elektrochemie **40**, 630 (1934).
5. Fricke und Hüttig, Handbuch der allg. Chemie. Bd. IX: Hydroxyde und Oxyhydrate.
6. Geith, Differential thermal analysis of certain iron oxides and oxide hydrates. Amer. J. Science **250**, 677 (1952).
7. Glemser und Riek, Zur Bindung des Wassers in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Z. anorg. u. allg. Chem. **297**, 175 (1958).

8. Hazel und Ayres, Migration studies with ferric oxyde sols. *J. phys. Chem.* **35**, 2930 u. 3148 (1931).
9. Hüttig und Zörner, Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. *Z. Elektrochemie* **36**, 259 (1930).
10. Kelly, Application of differential thermal analysis to identification of the natural hydrous ferric oxides. *Amer. Min.* **41**, 353 (1956).
11. Krause, Die Alterung Orthoferrihydroxyd \rightarrow Goethit als diskontinuierliche Kristallisation oder Entglasung. *Z. anorg. Chem.* **219**, 213 (1934).
12. Kulp und Trites, Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. *Amer. Min.* **36**, 23 (1951).
13. Posnjak und Merwin, The hydrated ferric oxides. *Amer. J. Science* **47**, 311 (1919).
14. Schikorr, Über das beim Rostvorgang auftretende Eisen (III)-hydroxyd. *Z. anorg. Chem.* **191**, 322 (1930).
15. Schmalz, Thermodynamics calculations relating to the origin of red beds. Program 1958 Annual Meeting in Saint Louis. The Min. Soc. of America.
16. Schwertmann, Über die Synthese definierter Eisenoxye unter verschiedenen Bedingungen. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **298**, 337 (1959).
17. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*. Vol. II: The hydrous oxides and hydroxides (1935).
18. Weiser und Milligan, X-ray studies of the hydrous oxides VII. *J. phys. Chem.* **39**, 25 (1935).
19. Weiser und Milligan, Elektron diffraction studies of hydrous oxides. *J. phys. Chem.* **44**, 1081 (1940).
20. Wright, Some notes on hydrated ferric oxide and its behaviour with hydrogen sulphide. *J. chem. Soc.* **43**, 156 (1883).

Dr. Werner Schellmann, Hannover, Veilchenstr. 4.

Buchbesprechungen

Jahrbuch 1954 des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden. Herausgegeben von Dr. rer. nat. H. Prescher. Verlag von Theodor Steinkopf. Dresden und Leipzig 1955. 108 S., 17 Taf., Preis kartoniert DM 11,— und Jahrbuch des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden 1955. Gleicher Herausgeber und Verlag. Leipzig und Dresden 1956. 16 S. mit 15 Abb. im Text, 23 Tafeln, 1 Farbtafel und 1 Anhang mit 27 Anlagen. Kartoniert DM 21,—.

Die „Jahrbücher des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden“ bilden die Fortsetzungen der „Mitteilungen“ des gleichen Museums. Nach einem Bericht des jetzigen Leiters des Museums und Herausgebers des Jahrbuchs Dr. H. Prescher folgen eine Anzahl kürzerer und längerer Arbeiten verschiedener Autoren über teils allgemeinere, teils regionale Themen aus Mineralogie, Petrographie und Geologie. Für Leser dieser Zeitschrift sind von Interesse H. Schmiedel: Löße, Staublehm und Staubböden aus dem ersten Band und G. Tischendorf: Einige Bemerkungen zur Verteilung von Elementen auf magmatischen Lagerstätten; K. A. Tröger: Über die Kreideablagerungen des Plauenschen Grundes; U. Hörst: Eine Faulschlammkohle aus dem Döhlener Becken und S. Böritz: Untersuchungen an Sintern aus unterirdischen Gängen aus dem 2. Band.

Von praktischem Wert ist eine Zusammenstellung aller vom Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden von 1857—1954 herausgegebenen Veröffentlichungen von H. Prescher. Aus den Jahresberichten des Museumsleiters ist erfreulicherweise zu entnehmen, daß in den mineralogischen Sammlungen keine nennenswerten Verluste eingetreten sind. Auch die Sammlung Baldauf ist in ihrer Gesamtheit fast unversehrt erhalten geblieben. Die buchtechnische Ausstattung der beiden Bände ist gut.

F. Heide

Zur Geochemie des Zinns

Von **Hermann Borchert** und **Josef Dybek**, Clausthal

Inhalt

Vorbemerkung

Die Verteilung von Zinn in Meteoriten

Zinn bei der magmatischen Differentiation

Die Zinngehalte der Mineralien vorwiegend magmatischer Entstehung

Geochemische und kristallchemische Zusammenhänge

Die Vertretbarkeit von Elementen durch Zinn

Der Einbau von Zinn in die Gitter der Mineralien magmatischer Entstehung

Die Verteilung von Zinn in den Eruptivgesteinen

Zinn im Verwitterungskreislauf

Die durchschnittlichen Zinngehalte der oberen Lithosphäre

Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

Vorbemerkung

In jüngster Zeit sind eine ganze Reihe von Einzelarbeiten erschienen, die sich mit der Verteilung des Zinns als Spurenelement befassen. Leider steht jedoch eine systematische Untersuchung über die Geochemie dieses lagerstättenkundlich so bedeutsamen Elementes bis heute noch aus.

Die vorliegende Arbeit soll die in der Literatur z. T. lückenhaft vorhandenen Angaben zusammenfassen, um einen groben Überblick über das geochemische Verhalten des Zinns zu erhalten. Letztlich wird allerdings eine eingehende Bearbeitung dieses Elementes in der Form, wie sie z. B. bereits für Blei und Zink durch K. H. Wedepohl (1953 u. 1956) vorliegen, dieser Arbeit folgen müssen, um so das Bild abzurunden und die Aufstellung einer geochemischen Bilanz zu ermöglichen.

Die Verteilung von Zinn in Meteoriten

Bei den kosmischen Sonderungsprozessen zeigt sich der stark siderophile Charakter des Zinns: Der Hauptanteil des Zinns in Meteoriten findet sich in der Nickel-Eisenphase. Nach den Untersuchungen von V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters (1933) gehen durchschnittlich 100 g/t Sn in die Ni-Fe-Phase gegenüber 15 g/t in der Troilitphase und nur 5 g/t in der Silikatphase. Das Verhältnis des Zinngehaltes in der Troilit- und Ni-Fe-Phase ist 1 : 7. Ähnliche Verhältnisse bei aller-

dings bedeutend niedrigeren Durchschnittsgehalten finden sich in der neueren Literatur. So geben H. Onishi u. E. B. Sandell (1957) als Durchschnittsgehalt von Zinn in Chondriten 1 g/t an, wobei auf die rd. 12% Metallphase dieser Gemische 5—6 g/t entfallen und auf den restlichen Silikat-Troilitanteil nur rd. 0,4 g/t. Gesonderte Analysen der Silikat- und Troilitphase — insgesamt sind 5,7% FeS enthalten — wurden leider nicht durchgeführt.

In Übereinstimmung mit diesen Angaben sind Analysenergebnisse von A. Cissarz u. H. Moritz (1933) über die Verteilung von Zinn bei der Verhüttung des Mansfelder Kupferschiefers auf die einzelnen Phasen: Das gesamte im Erz spurenweise vorhandene Zinn wird in der Eisensau angereichert, während im Kupferstein und in der Schlacke kein Zinn nachgewiesen werden konnte.

Als Durchschnittsgehalte für Zinn in Meteoriten wird von V. M. Goldschmidt (1954) 20 g/t angegeben. I. u. W. Noddack (1934) stellten eine Durchschnittskonzentration in Chondriten (einschließlich ihres Nickeleisen- und Troilitgehaltes) von 40 g/t fest. Ebenfalls 20 g/t als Durchschnitt nennen B. Yu Levin, S. V. Kozlovskaja u. A. G. Starkova (1956). Dagegen liegen die Angaben von H. Onishi u. E. B. Sandell (1957) mit rd. 1 g/t in Chondriten sehr niedrig.

Zinn bei der magmatischen Differentiation

Die Zinngehalte der Mineralien vorwiegend magmatischer Entstehung

In seiner Geochemie des Zinns weist V. M. Goldschmidt (1954) auf die Schwierigkeiten hin, Durchschnittsgehalte für die Zinnverteilung angeben zu können, da in gleichen Gesteinen bzw. Mineralien oft bedeutende regionale Unterschiede in den Konzentrationen feststellbar sind. Aus den vorliegenden Daten ist jedoch zu ersehen, daß diese Unterschiede sich oft durch die Herkunft der Mineralien und Gesteine aus zinnhöffigen und nicht-zinnhöffigen Gebieten erklären lassen. Um Vergleiche der Zinnkonzentrationen der einzelnen Mineralien zu ermöglichen, sollen deshalb die Angaben auf Analysen von Proben aus nicht-zinnhöffigen Gebieten beschränkt bleiben. Die Gehalte der Gesteine und Mineralien aus zinnführenden Gebieten sind ohnehin in geochemischer Hinsicht für Gesamtbilanzen zu vernachlässigen, obgleich sie die von Mineralien aus nicht-höffigen Gebieten oft um ein Vielfaches übersteigen.

Die Aufzählung erfolgt in der Reihenfolge der magmatischen Ausscheidung.

An erster Stelle liegen frühmagmatische Sulfide als Entmischungen im flüssigen Zustand. I. u. W. Noddack (1931) untersuchten ein Gemisch von 57 primären sulfidischen Produkten der Silikatschmelze, das in seiner Zusammensetzung den frühmagmatischen

Nickelmagnetkiesen entsprechen soll. Sie ermittelten einen Zinngehalt von 50 g/t. Für die Troilitphase, als die analoge kosmische Entmischungsbildung, geben V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters (1933) eine Zinnkonzentration von 15 g/t an (s. v.), was bei der Berücksichtigung der Unterschiede irdischer und kosmischer Entmischungsbildungen (siehe K. Rankama u. Th. G. Sahama, 1952, S. 162—163) als gute Übereinstimmung angesehen werden muß.

In vier Magnetiten von Kiruna, als den Produkten parallel den frühsilikatischen Bildungen, wiesen I. u. W. Noddack (1931) 10 g/t nach. V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters (1933) fanden in einem Magnetit-Ilmenit-Konzentrat 8 g/t Sn.

In vier Olivinen konnte H. Hellwege (1956) eine Zinn-durchschnittskonzentration von 4 g/t (2,4—8,1) bestimmen. Damit übereinstimmt eine Angabe von I. u. W. Noddack (1931), die in neun Olivinen einen Gehalt von 5 g/t Sn ermittelt haben. Dagegen haben V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters (1933) in norwegischen Duniten kein Zinn nachweisen können.

Bei den Pyroxenen ist eine Unterteilung in magmatische und pegmatitische bzw. kontaktmetamorphe Bildungen zweckmäßig. Der Variationsbereich in den Zinnkonzentrationen zwischen diesen beiden Gruppen beträgt drei Zehnerpotenzen. Während eine Untersuchung von zwei Pyroxenproben magmatischer Entstehung nur in einem Falle einen Zinngehalt von 0,01 g/t (J. Ottmann, 1941) ergab, kann für sieben pegmatitische bzw. kontaktmetamorphe Pyroxene 18 g/t Sn als Durchschnitt angegeben werden (H. Hellwege, 1956).

Eine ähnliche Unterscheidung auf Grund ihrer Entstehung ist auch bei den Amphibolen angebracht. Auch hier sind die Zinngehalte in den magmatischen Hornblenden niedrig. I. u. W. Noddack (1931) wiesen in nur einer von vier Proben 2 g/t Sn nach. Bei den kontaktmetamorph gebildeten Hornblenden liegen die Zinngehalte bedeutend höher als bei den Pyroxenen gleicher Entstehung: 11—110 g/t Sn (H. Hellwege, 1956).

Die Glimmer werden von H. Hellwege (1956) als die eigentlichen Fängermineralien in magmatischen Gesteinen angesehen. Für drei Biotite aus basischen Gesteinen werden durchschnittlich 7 g/t Sn (2,0—12,0) genannt, wogegen für vier Biotite aus Graniten 230 g/t (150—300) als Durchschnitt angegeben werden. Ähnlich hoch liegen die Zinnkonzentrationen von Alkaliglimmern. Drei Proben ergaben einen Gehalt von 210 g/t (60—310). Bemerkenswert bei den Glimmern ist der nahezu doppelt so hohe Zinngehalt bei einer Herkunft aus zinnhöflichen Gebieten.

Für die Feldspäte lassen sich aus einer Zusammenstellung von H. Hellwege (1956) folgende Durchschnittsdaten ermitteln:

	Probenzahl	Sn-Gehalt g/t
Anorthite	2	0,25 (0,1— 0,4)
Oligoklas	1	5,2 —
Albite	5	15,0 (3,1—44,0)
Kalifeldspäte . .	6	0,9 (0,3— 2,0)

Im Quarz konnte H. Hellwege (1956), obgleich die Probe aus einem zinnhöflichen Gebiet stammte, kein Zinn nachweisen. Ebenso konnten I. u. W. Noddack (1931) in 15 Quarzen aus Norwegen und Brasilien kein Zinn feststellen. J. Ottmann (1941) fand im Quarz des Brockengranites vom Wurmberg 3 g/t Sn und K. H. Wedepohl (1956) ermittelte in pegmatitischen bis hydrothermalen Quarzen beträchtliche Zinngehalte: Im Durchschnitt rd. 40 g/t; maximal werden 800 g/t für einen Rosenquarz angegeben.

Typische Pegmatitminerale, die besonders auch in der Zinnsteinparagenese eine Rolle spielen, sind Turmalin, Topas und Beryll. Als Durchschnitt für sechs Turmaline gibt H. Hellwege (1956) 30 g/t Sn an. Besonders zu erwähnen ist hierbei eine Analyse eines Turmalins aus einem zinnführenden Gebiet, der mit 400 g/t die rd. zehnfache Menge an Zinn gegenüber dem Durchschnittsgehalt enthält. Der Zinngehalt von drei Topasen liegt nach H. Hellwege (1956) zwischen 0,0 und 7,5 g/t. Für vier Berylle ergab sich ein Durchschnittsgehalt von 10 g/t Sn (6,0—13,0) (H. Hellwege, 1956).

Für Minerale kontaktmetamorpher Entstehung wurden von H. Hellwege (1956) folgende Durchschnittsdaten ermittelt:

	Probenzahl	Sn-Gehalt g/t
Axinit	7	200 (4,0—600,0)
Epidot	5	40 (Sp.—170,0)
Vesuvian	4	30 (0,0—130,0)
Granat	5	20 (1,0— 81,0)
Datolith	5	10 (3,7— 27,0)

Hohe Zinnkonzentrationen wurden für Rutil, als dem mit dem gleichen Gitter wie Zinnstein kristallisierenden TiO_2 , mit 140—900 g/t bestimmt (H. Hellwege, 1956).

Besondere Bedeutung muß dem Flußspat beigemessen werden. In den meisten Fällen führten die analysierten Flußspäte, obgleich sie z. T. aus zinnführenden Lagerstätten stammten, kein nachweisbares Sn (H. Hellwege, 1956).

Eine Zusammenstellung der aufgeführten Daten gibt nachfolgende Tabelle:

		Sn-Gehalt g/t
Früh- kristallisation	Prim. magm. Sulfide	50
	Magnetite	10
	Magnetit-Ilmenit-Konzentrat	8
	Olivine	4 (2,4—8,1)
	Pyroxene	0—0,01
Haupt- kristallisation	Hornblenden	0—2,0
	Biotite (basisch)	7 (2,0—12,0)
	Biotite (sauer)	230 (150—300)
	Anorthite	0,25 (0,1—0,4)
	Oligoklas	5,2
	Albite	15 (3,1—44)
	Kalifeldspäte	0,9 (0,3—2)
	Alkaliglimmer	210 (60—310)
	Quarz	0 (0—3)
Rest- kristallisation	Pyroxene (pegm.)	18 (7—51)
	Hornblenden (kontaktm.)	11—110
	Quarz (pegm.-hydroth.)	40 (10—800)
	Turmaline	30 (10—50)
	Topase	0—7,5
	Berylle	10 (6—13)
	Axinite	200 (4—600)
	Epidote	40 (Sp.—170)
	Vesuviane	30 (0—130)
	Granate	20 (1—81)
	Datholithe	10 (3,7—27)
	Rutile	140—900
	Flußspat	—

Geochemische und kristallchemische Zusammenhänge

Sn mit der Ordnungszahl 50 steht im Periodensystem der Elemente in der 4. Hauptgruppe zwischen den Elementen Ge (32) und Pb (82). Es hat somit vier Elektronen in der Außenschale (O-Schale).

Nach L. H. A h r e n s (1953) ergibt sich, daß auf Grund der Ionisierungsspannungen bzw. ihren Differenzen zwischen den einzelnen Ionisationsstufen das Zinn in seinen Verbindungen nur positiv 2- und 4 wertig vorkommen kann.

Ionisierungsspannungen und Ionenradien für die einzelnen Wertigkeitsstufen des Zinns siehe nächste Tabelle.

Aus diesen beiden stabilen und somit chemisch allein möglichen Oxydationsstufen resultiert nach A. E. R i n g w o o d (1955) für das Zinn folgendes Verhalten in einer magmatischen Schmelze:

Stufe	Valenz	Ionisierungs- spannung	Differenz der Ion.-Spann.	Ionenradius (n. P a u l i n g)
		I [v]	I [v]	r_1 [Å]
I	Sn	0,00		1,40
	Sn ¹⁺	7,33	7,33	—
II	Sn ²⁺	14,60	7,27	0,93
			16,05	
III	Sn ³⁺	30,65	10,09	—
IV	Sn ⁴⁺	40,74		0,74
V	Sn ⁵⁺	81,13	40,61	—

In seiner zweiwertigen Stufe liegt das Zinn im Magma als Ion vor und kann entsprechend seinen geometrischen und elektrischen Größen andere Ionen im Kristallgitter vertreten.

In seiner vierwertigen Stufe kann das Zinn ebenfalls als freies Ion in der Schmelze vorkommen und als Gitterbaustein diadoch in Kristallgitter eingebaut werden. Wegen seines hohen Ionenpotentials wird es jedoch in starkem Maße mit den in der Schmelze vorhandenen Anionen — hauptsächlich Sauerstoffionen — Komplexe bilden. Welches Ausmaß die Bildung der Komplexe auf Kosten der freien Ionen annimmt, wird sich wohl niemals genauer angeben lassen, ist aber sicherlich von der Zusammensetzung des Magmas abhängig. Inwieweit auch die Temperatur auf die Komplexbildung einen Einfluß hat (s. V. M. G o l d s c h m i d t, 1954, S. 45: "The tendency to form complex-ions is greatly increased with decrease in temperature"), soll hier nicht erörtert werden. (Es wäre zu klären, ob die bei V. M. G o l d s c h m i d t angeführte Gesetzmäßigkeit nicht überhaupt auf eine durch die Zunahme des Oxydationspotentials einer Schmelze bei Abkühlung verbundene Zunahme der Ionen mit höheren Oxydationsstufen zurückzuführen ist.)

Auch der Komplex des vierwertigen Zinns mag als Gitterbaustein eine gewisse Rolle spielen. A. E. R i n g w o o d (1955) weist darauf hin, daß der SnO_4^{4-} -Komplex strukturell mit dem SiO_4^{4-} -Komplex übereinstimmt und daß daher eine Vertretbarkeit möglich wäre. Allerdings ist eine solche Möglichkeit gering, denn die Neigung, MO_4^{n-} -Komplexe statt der SiO_4^{4-} -Komplexe einzubauen, nimmt mit zunehmender Größe des Zentralatoms ab. Das Zinnion ist fast doppelt so groß wie das Siliziumion: Si^{4+} : 0,39 Å; Sn^{4+} : 0,74 Å.

Die Vertretbarkeit von Elementen durch Zinn

Für den Einbau von Spurenelementen in bestehende Kristallgitter sind neben den altbekannten Regeln über Tarnung und Abfangen von V. M. G o l d s c h m i d t (1934), die lediglich die geometrischen Eigenschaften der Ionen berücksichtigen, nach A. E. R i n g w o o d (1955) auch die elektrischen Eigenschaften der Atome von entscheidender Bedeutung. Die charakteristische Größe ist die Elektronegativität, die

L. P a u l i n g (1948) als "...the power of an atom in a molecule to attract electrons to itself" kennzeichnete.

Die Elektronegativität ist also die Größe, die den Bindungstyp und damit auch die Gitterenergie bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind die Elemente, die auf Grund ihrer Ionenradien (Ionenradien nach L. P a u l i n g, 1948) durch Zinn ersetzt werden können, zusammengestellt. In der dritten Spalte wurden die von A. E. R i n g w o o d (1955) angegebenen Werte für die Elektronegativitäten aufgeführt.

Elemente	r_1 [Å]	Elektro- negativitäten
Sn^{2+}	0,93	1,65
Ca^{2+}	0,99	1,00
Cd^{2+}	0,97	1,50
Fe^{2+}	0,83	1,65
Sn^{4+}	0,74	1,80
Fe^{2+}	0,83	1,65
Fe^{3+}	0,67	1,80
Mg^{2+}	0,78	1,20
Sc^{3+}	0,83	1,30
Ti^{4+}	0,68	1,60

Nach H. H e l l w e g e (1956) werden für die Vertretbarkeit durch Sn^{2+} nur das Ca^{2+} und das Cd^{2+} genannt, während ein Ersatz von Fe^{2+} nur durch Sn^{4+} möglich sein soll. Die Ähnlichkeit des Ionenradius vom Fe^{2+} auch mit dem des zweiwertigen Zinns — die Differenz beträgt 12% und liegt damit noch in der von V. M. G o l d s c h m i d t (1934) angegebenen Variationsbreite — macht eine Vertretbarkeit jedoch durchaus möglich, obgleich das Sn^{2+} wegen des größeren Ionenradius nicht vorzugsweise eingebaut werden wird. Außerdem haben beide Ionen die gleiche Elektronegativität von 1,65, so daß beim Einbau des Sn^{2+} an Stelle des Fe^{2+} in die Kristallgitter die Gitterenergien nicht verändert werden. Dagegen dürfte ein Ersatz des Ca^{2+} durch das Sn^{2+} keine große Rolle spielen: Die Elektronegativität des Ca^{2+} liegt mit 1,0 bedeutend unter der des Sn^{2+} mit 1,65. Daraus ergibt sich aber, daß das Ca^{2+} bevorzugt gegenüber dem Sn^{2+} in Kristallgitter eingebaut wird, da es eine stärkere, mehr ionare Bindung bildet, als es das Sn^{2+} mit seiner größeren Elektronegativität vermag.

Das vierwertige Zinn kann nach H. H e l l w e g e (1956) Fe^{2+} und Sc^{3+} und nach W. N e u b a u e r (1952) Mg^{2+} vertreten. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist auch eine Vertretbarkeit des Fe^{3+} durch Sn^{4+} durchaus möglich: Die Elektronegativitäten sind gleich; allerdings wird das Sn^{4+} auf Grund des Ionenradius nicht bevorzugt eingebaut. — Auch

das von H. Hellwege (1956) aufgeführte Ti^{4+} kann mit seinem zwar kleineren Ionenradius und der geringeren Elektronegativität als zu vertretender Gitterbaustein eine gewisse Rolle spielen. Die übrigen von H. Hellwege (1956) genannten Kationen Nb^{4+} , Ir^{4+} , Mo^{4+} , Os^{4+} , Pb^{4+} , Ru^{4+} , W^{4+} und Nb^{5+} , Ta^{5+} dürften praktisch keine Bedeutung haben, z. T. dürften sie auch sicherlich unter die Komplexbildner fallen.

Allgemein kann zu den zusammengestellten, im Gitter vertretbaren Elementen bemerkt werden, daß das Zinn sowohl in seiner zweiwertigen als auch vierwertigen Oxydationsstufe in den beiden Elementreihen die höchsten Elektronegativitäten hat. Daraus folgt, daß das Zinn zwar diadoch in die entsprechenden Gitter eingebaut werden kann, daß aber der Einbau nicht vorzugsweise vonstatten geht, denn Elemente mit niedrigerer Elektronegativität werden bevorzugt diadoch eingebaut, da sie eine stärkere, mehr ionare Bindung bilden: Das Zinn wird zwar spurenhafte in den Mineralien durch Vertretung der genannten Elemente zu finden sein, es wird jedoch im wesentlichen in der Schmelze verbleiben und soweit angereichert werden, bis es eigene Mineralien bilden kann.

Bei Vernachlässigung der Elektronegativität bei der Betrachtung über den Einbau von Spurenelementen würde sich ein andersartiges Verhalten für das Zinn ergeben: Nach den Goldschmidschen Regeln würde das Sn^{2+} vorzugsweise vor dem Ca^{2+} eingebaut werden. Ähnlich wäre das Verhalten des Sn^{4+} gegenüber dem Fe^{2+} und Mg^{2+} . Dies hätte eine Verarmung des Zinns in der Schmelze zur Folge und es würde kaum zur Bildung eigener Zinnminerale kommen.

Der Einbau von Zinn in die Gitter der Mineralien magmatischer Entstehung

Aus der Zusammenstellung über die Verteilung von Zinn in den Mineralien der magmatischen Abfolge ist ersichtlich, daß das Zinn in durchweg allen Mineralien in quantitativ meßbaren Mengen vertreten ist. Deutlich ist eine stärkere Konzentration in den frühesten magmatischen Bildungen: Olivinen, primären Sulfiden, Magnetiten und Ilmeniten festzustellen, die dann in den mehr basisch-intermediären Pyroxenen, Hornblenden und Plagioklasen zurückgeht, um schließlich in den sauren pegmatitischen Bildungen die höchsten Werte zu erreichen. Diese starke Konzentrationszunahme nach den Produkten der magmatischen Restphase hin ist zweifellos auf die Anreicherung des Zinns im Verlauf der Magmendifferentiation zurückzuführen.

Die relativ hohen Zinnkonzentrationen in den Mineralien der magmatischen Erstkristallisation, im Magnetit, in den primären Sulfiden und Olivinen kann durch die Vertretbarkeit von Fe^{2+} erklärt werden. Da das Zinn schon in den magmatischen Erstausscheidungen in solch relativ hohen Gehalten auftritt, scheint die Annahme gerechtfertigt zu sein, daß hier das Zinn hauptsächlich als positiv zwei-

wertiges Zinn eingebaut ist: Das Oxydationspotential in ultrabasischen Schmelzen ist noch verhältnismäßig niedrig, wie am Beispiel des Eisens überzeugend demonstriert wird.

Der Zinngehalt der magmatischen Pyroxene und Hornblenden ist niedrig. Während für die Pyroxene von H. Hellwege (1956) allein der Ersatz des Ca^{2+} angeführt wird, glaubt er bei den Hornblenden den Sn-Gehalt auch auf den oft bis zu 7%igen TiO_2 -Gehalt zurückführen zu können (TiO_2 und SnO_2 sind isomorph mischbar). Sowohl für die Pyroxene wie für die Amphibole liegt der Austausch des Sn^{2+} gegen das Fe^{2+} im Rahmen einer größeren Wahrscheinlichkeit. Es scheinen aber die im Vergleich zu den frühesten Bildungen geringen Konzentrationen dafür zu sprechen, daß das in der Schmelze vorhandene Zinn zum größten Teil bereits in seiner vierwertigen Oxydationsstufe vorliegt und somit für einen Austausch mit dem Fe^{2+} -Ion nicht mehr in dem Maße zur Verfügung steht, wie z. B. bei der Bildung des Olivins.

Die Glimmer haben die höchsten Zinnkonzentrationen von den Mineralien der magmatischen Abfolge überhaupt. Dabei lassen sich nach den bisherigen Analysenergebnissen keine Unterschiede in den Zinngehalten der Biotite und Muskowite feststellen. Deshalb ist eine Erklärung des Zinngehaltes durch Vertretung von Fe^{2+} und Mg^{2+} (möglich zwar für den Biotit, jedoch nicht für den Muskowit) durch Sn^{2+} nicht ausreichend. Auch dürfte das sehr oxydationsfreudige Zinn bei der Bildung der Biotite im Magma sicherlich bereits zu seiner vierwertigen Stufe aufoxydiert sein. Der Ersatz des Fe^{3+} durch Sn^{4+} , den V. L. Barsukov (1956) als Möglichkeit angibt, erklärt ebenfalls nur den Gehalt der Biotite. Vielmehr scheint bei den Glimmern als den „Fängermineralien“ vieler Spurenelemente einmal die lockere Schichtgitterstruktur den diadochen Einbau von Ionen auch recht unterschiedlicher Ionenradien zu ermöglichen, zum anderen ist durch die eingebauten OH-Gruppen im Glimmergitter — das Verhältnis O : OH der die Kationen umgebenden Oktaeder ist nach K. H. Wedepohl (1953) wie 2 : 1 — die Polarisierbarkeit der Liganden stärker herabgesetzt. Das bedeutet aber, daß Unterschiede in der Elektronegativität der einzelnen sich vertretenden Kationen nicht mehr so stark ins Gewicht fallen: Es werden sich also auch Kationen mit größeren Unterschieden der Elektronegativitäten vertreten können, ohne das Bindungsverhältnis: covalenten-ionaren Anteil wesentlich zu verschieben und damit die Gitterenergie stark zu verringern.

Bei den Plagioklasen ist ein deutliches Ansteigen der Zinngehalte im Verlauf der Differentiation festzustellen. Und zwar läuft eine Konzentrationszunahme einer Abnahme der Ca-Gehalte parallel. H. Hellwege (1956) führt die Zinngehalte auf den Austausch von Ca^{2+} durch Sn^{2+} zurück. Es ist jedoch fraglich, ob die Zunahme der Zinngehalte bei gleichzeitiger Abnahme der Ca-Gehalte allein mit dem Ansteigen der Zinnkonzentration in der Schmelze bei fortschreitender Auskristallisation zu erklären ist, zumal, wie bereits erwähnt, durch Zunahme des Oxy-

dationspotentials und durch Temperaturabnahme das Zinn sich vorwiegend als vierwertiges Ion, aber auch als Zinnkomplex, anreichert. Für einen diadochen Ersatz von Ca^{2+} durch Sn^{2+} spricht nach H. Hellwege (1956) der bedeutend höhere Sn-Gehalt der Albite gegenüber dem der Kalifeldspäte. Jedoch ist der Ca-Gehalt der Albite als dem Endglied der isomorphen Mischungsreihe Anorthit — Albit mit einem maximalen An-Gehalt von 10% m. E. nicht ausreichend für eine solche Erklärung.

Hier bei den Feldspäten, wie auch beim Spodumen, in dem H. Hellwege (1956) Zinn nachweisen konnte, und unter Umständen auch bei den Glimmern mag deutlich werden, daß auch der erwähnte Einbau des SnO_4^{4-} -Komplexes an Stelle der SiO_4 -Tetraeder eine Bedeutung haben kann.

Daß tatsächlich eine solche Diadochie der Komplexe eine Rolle spielt, zeigen die Zinnkonzentrationen der Quarze. Besonders die unter niedrigen p-T-Bedingungen gebildeten Quarze haben erstaunlich viel Zinn im Gitter eingebaut. Unter den für diese Quarze kennzeichnenden Bildungsbedingungen ist das Zinn sicherlich in seiner vierwertigen Oxydationsstufe in Lösung. Und hier in der Quarzstruktur kann nur das vierwertige Silizium als Zentralion durch das Sn-Ion vertreten werden. Auch K. H. Wedepohl (1956) gibt den Ersatz des Si^{4+} durch Sn^{4+} in den Tetraedern allein als Möglichkeit an. Er glaubt dann, die durch den Einbau des Zinns und anderer Fremdionen entstehenden Gitterbaufehler — die größeren Zinnkomplexe verursachen eine Aufweitung des Quarzgitters — für die Färbung der Quarze unter Umständen verantwortlich machen zu können. Besonders die Färbung des Rosenquarzes, der neben Blei äußerst viel Zinn enthält, soll möglicherweise durch derartige Gitterfehler hervorgerufen sein. Daß Gitterstörungen für die Färbung der Quarze entscheidend sind, konnte W. E. Trommsdorff (1937) glaubhaft machen. Er zeigte, daß die Färbung des Amethystes auf Baufehler zurückzuführen ist, die durch den geringen Einbau von B und P verursacht werden.

Für die fast ausschließlich unter der Nachweisgrenze liegenden Zinngehalte der Flußspäte gibt H. Hellwege (1956) die Widerstandsfähigkeit des Fluoritgitters gegenüber der Aufnahme von Spurenelementen als Begründung an. Einleuchtender dürfte allerdings die Erklärung sein, daß bei der Bildung des Flußspates in den Lösungen das Zinn, wenn überhaupt, dann gewiß nicht mehr als zweiwertiges Ion vorliegt, und daß das vierwertige Ion für den Austausch gegen Ca^{2+} nicht in Betracht kommt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Zinn in der magmatischen Abfolge als zweiwertiges und vierwertiges Ion in die Kristallgitter eingebaut werden kann, daß es aber im wesentlichen bei der Abkühlung und Auskristallisation im Magma angereichert wird, bis es in

der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase eigene Zinnminerale bilden kann.

Gesteine	g/t Sn	Autor
Gabbros		
Deutsche Gabbros; Durchschnitt	8	Goldschmidt u. Peters (1933)
Gabbro; Dulluth, Minnesota	2	Onishi u. Sandell (1957)
Basalte und Diabase		
Plateaubasalt; USA	4	Goldschmidt u. Peters (1933)
Basalte vom Kaiserstuhl	6	Noddack (1931)
Vesuvlava (3 Proben)	5	"
Basalte u. Dolerite; Schottland	<5	Higazy (1952)
Basalte; Irland	<5	Patterson u. Swain (1955)
Basalte und Diabase (11 Proben)	2	Onishi u. Sandell (1957)
Basalte und Diabase (6 Proben); USA	1,5	"
Grünstein; Michigan, USA	1	"
Basaltische Gesteine (8 Proben) aus d. Keweenaw; Michigan, USA	1,5	"
Diabase; Virginia	2,5; 3	"
Monozite		
4 Monzonite; USA	10	Billings u. Rabbitt (1947)
Quarzmonzonit; USA	1—1,5	Onishi u. Sandell (1957)
Nephelin-Syenite		
24 Nephelin-Syenite	8—40	Goldschmidt u. Peters (1933)
Granite		
14 deutsche Granite	80	Goldschmidt u. Peters (1933)
4 Granite; Harz	60	Ottemann (1941)
2 Granite; Erzgebirge	90; 67	"
1 Granit; Epprechtstein, Sachsen	50	"
1 Granit; Brocken	25	"
1 Granit; Serbien	69	Miholic (1949)
3 Gneisgranite; Schweden	10, 28, 41	"
4 Granite; Cornwall	15—20	Butler (1953)
67 Granite; Japan	20	Okada (1955)
13 granitische Gesteine; Japan	Sp.	"
6 Granite; Japan	20, 20, 46, 46, 200, 440	"

Gesteine	g/t Sn	Autor
8 Granite; USA und Kanada . .	2,5	Onishi u. Sandell (1957)
18 Granite; versch. Herkunft . .	4	„
6 Granite; Texas, USA	4	„
Greisengesteine		
36 Greisen, Durchschnitt	800—8000	Goldschmidt u. Peters (1933)

Die Verteilung von Zinn in den Eruptivgesteinen

Die Zinngehalte der Eruptivgesteine lassen sich schon aus den Angaben über die Minerale ungefähr ablesen. Die erreichbaren Daten seien kurz zusammengestellt (s. Tab. S. 147).

Über die Konzentrationen der ultrabasischen Gesteine wurde bereits im Abschnitt über die Mineralien berichtet.

Die Zunahme der Zinngehalte von den basischen zu den sauren Gesteinsvarietäten wird hauptsächlich durch die Konzentration der Glimmer hervorgerufen. Mehr untergeordnet fällt dann auch den Plagioklassen, die ja einen Anstieg der Konzentration im Verlauf der Differentiation zeigen, eine Rolle als Zinnträger zu.

Zinn im Verwitterungskreislauf

Über das geochemische Verhalten des Zinns im Verwitterungskreislauf ist noch recht wenig bekannt. Das wichtigste in der Natur vorkommende Zinnerz, der Zinnstein, ist gegen die Verwitterung sehr widerstandsfähig, was ihn ja zu einem ausgesprochenen Seifenmineral macht. Jedoch ist eine, wenn auch geringfügige, Lösung des Zinns in den Wässern des Verwitterungskreislaufes und eine Wiederausfällung in den verschiedenen Sedimenten durchaus feststellbar.

Auf Grund seiner elektrochemischen Eigenschaften ergibt sich für das Zinn zwangsläufig folgendes Verhalten:

Das Zinn in seiner zweiwertigen Oxydationsstufe hat ein Ionenpotential von 2,16. Damit fällt es nach V. M. Goldschmidt (1934) in den Bereich der Elemente, die bei der Verwitterung und Verfrachtung ionar in Lösung gehen. In seiner vierwertigen Stufe hat das Zinn ein Ionenpotential von 5,14 und liegt damit im Bereich der Hydrolysate. Es ergibt sich also ein verschiedenartiges Verhalten des Zinns bei der Verwitterung, je nach der Stärke des Oxydationsgrades.

Da nun aber die Stannoverbindungen sehr stark reduzierend wirken — sie reduzieren Ferriverbindungen —, dürfte das zweiwertige Zinnion im Verwitterungskreislauf kaum eine Rolle spielen: ein derartig stark reduzierendes Milieu hat in der Natur sicherlich nur untergeordnete Be-

deutung. Unter Umständen könnten die reduzierenden Bedingungen der Faulschlammfacies zur Lösung von Sn^{2+} ausreichend sein. Jedoch weist W. R. G. Atkins (1930) nach, daß zur Lösung von Sn^{2+} saure Bedingungen vorhanden sein müssen. Er gibt als Fällungsgrenze einen pH-Wert von 3 an. In der Faulschlammfacies herrschen aber schwach basische Bedingungen.

Es ist also zu erwarten, daß das Zinn im Verwitterungskreislauf nur in seiner vierwertigen Oxydationsstufe vorhanden ist.

Dies scheint z. B. die Anreicherung von Zinn in Bauxiten zu bestätigen:

Durchschnitt von 5 Bauxiten	80 g/t Sn
(V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, 1933)	

Zinn wird hier etwa in dem gleichen Verhältnis wie das Al^{3+} angereichert. (Al^{3+} mit einem Ionenpotential von 5,2 fällt ebenfalls unter die Hydrolysate.)

Auch in anderen Hydrolysaten, in Tonschiefern, ist Zinn verbreitet:

	g/t Sn
36 Tonschiefer; Europa	40
(V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, 1933)	
51 Tonschiefer	42
(G. O. Freemann, 1942)	
7 Tonschiefer; Nordamerika	11
(H. Onishi u. E. B. Sandell, 1957)	
24 paläozoische u. mesozoische Schiefer; Japan	2,5
(H. Onishi u. E. B. Sandell, 1957)	
36 Tonschiefer; Europa	5
(H. Onishi u. E. B. Sandell, 1957)	
8 Rote Tone; Pazifischer Ozean	1,5
(H. Onishi u. E. B. Sandell, 1957)	

Daß Zinn tatsächlich nur geringfügig ionar in Lösung geht (also als zweiwertiges Ion), scheinen die relativ niedrigen Gehalte der sedimentären Eisenerze zu beweisen:

Bohnerz; Württemberg	8 g/t Sn
(V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, 1933)	

In Sanden und Sandsteinen kann G. O. Freemann (1942) einen beträchtlichen Zinngehalt nachweisen:

Durchschnitt von 36 Proben 32 g/t Sn,

während V. M. Goldschmidt, K. Krejci-Graf und H. Witte (1948) weder in Sandsteinen (45 Proben) noch in Quarziten (10 Proben) noch in Grauwacken (17 Proben) Zinn feststellen konnten.

Für Kalksteine liegen folgende Daten vor:

16 Kalksteine, Durchschnitt	14 g/t Sn
(G. O. Freemann, 1942)	
2 Kalksteine; S.-Afrika u. Schweden . . .	0,10 g/t Sn
(R. A. Higazy, 1954)	
93 Kalksteine; Deutschland	3—5 g/t Sn
(K. H. Wedepohl, 1955)	

V. M. Goldschmidt (1954) weist grundsätzlich auf die Möglichkeit der Ausfällung von Sn aus dem Meerwasser mit den Karbonaten hin.

Das Meerwasser hat nach I. u. W. Noddack (1939) einen Zinngehalt von 3 mg/t. Auch G. Dietrich u. K. Kalle (1957) geben die gleiche Konzentration an. V. M. Goldschmidt (1954) hält diese Sn-Konzentration bei Berücksichtigung des hohen Ionenpotentials des vierwertigen Zinns für sehr hoch. Nach seiner Meinung soll daher das Zinn als Chloro-Stannat-Komplexion in Lösung sein (SnCl_6^{2-}). Dieses derartig im Meerwasser vorhandene Zinn soll unter stark reduzierenden Bedingungen ausgefällt werden. Allerdings konnte durch Untersuchungen von V. M. Goldschmidt, K. Krejci-Graf u. H. Witte (1948) an Gesteinen der rumänischen Erdölgebiete über deren Gehalt an Spurenelementen für das Zinn keine Anreicherung festgestellt werden.

In den marin-sedimentären Eisenerzen ist Zinn schwach vertreten:

Salzgitterer Eisenerz	8 g/t Sn
(V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, 1933)	

Eine Anreicherung von Zinn glaubt V. M. Goldschmidt (1954) in den Humusböden der Wälder feststellen zu können.

Desgleichen liegen Ergebnisse über Zinnkonzentrationen in Kohlen und Kohlenaschen sehr hoch. V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters (1933) führen Maximalgehalte von Zinn in Kohlenaschen von 400 g/t an. Ähnlich hoch liegen Angaben von L. Horton u. K. Aubrey (1953) mit Zinngehalten von Aschen englischer Vitrainkohlen von 50, 80 und 200 g/t. Neuere Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands von F. Leutwein u. H. J. Rösler (1956) ergeben jedoch weit geringere Konzentrationen:

Zinngehalte in Kohlen:

Durchschnitt von 12 mesozoischen Kohlen .	0,9 g/t Sn
Durchschnitt von 446 paläozoischen Kohlen .	2,1 g/t Sn

Höher liegen die Zinngehalte in den Kohlenaschen der gleichen Kohlenproben:

Durchschnitt der 12 mesozoischen Kohlen .	10,0 g/t Sn
Durchschnitt der 446 paläozoischen Kohlen .	19,9 g/t Sn

Eine Angabe über die Bindung des Zinns in den Kohlen ist nach F. Leutwein u. H. J. Rösler recht schwierig: „In den meisten Lagerstätten scheint das Zinn mehr oder weniger deutlich an die Kohlenstoffsubstanz gebunden zu sein; in anderen steigen seine Gehalte in Richtung der aschereicheren Proben.“

Inwieweit das Zinn für die Organismen ein lebensnotwendiges Spurenelement ist, ist noch ungeklärt. Jedoch wurden in allen untersuchten marinen Lebewesen Zinngehalte nachgewiesen. Die Konzentrationen, bezogen auf getrocknete Substanz, liegen zwischen 1,6 und 32 g/t Sn (V. M. Goldschmidt, 1954).

Der durchschnittliche Zinngehalt der oberen Lithosphäre

Mit den im vorliegenden Teil zusammengestellten Werten über die Zinnkonzentrationen der einzelnen Gesteine läßt sich die Aufstellung einer geochemischen Bilanz nicht vornehmen. So sind einmal die Untersuchungen der magmatischen Gesteine noch sehr lückenhaft, wo besonders Analysen der intermediären Gesteine stark vermißt werden. Zum anderen zeigen die Daten der einzelnen Verfasser untereinander z. T. starke Abweichungen, die offenbar nicht auf wesentlich unterschiedliches Analysenmaterial zurückzuführen sind — es liegen z. B. die Angaben von H. Onishi u. E. B. Sandell (1957) allgemein niedriger als die anderer Autoren —, sondern die wahrscheinlich durch die Analysenmethode hervorgerufen werden.

Als durchschnittliche Zinngehalte der oberen Lithosphäre geben F. W. Clarke u. H. S. Washington (1924) 6 g/t an. Dieser Wert wurde von J. u. W. Noddack (1930) bestätigt. Noch niedriger liegt der Wert von H. Onishi u. E. B. Sandell (1957), die als Durchschnitt 2 ± 1 g/t Sn angeben. Dagegen nimmt V. M. Goldschmidt (1954) den von ihm ermittelten Zinngehalt der Tonschiefer von 40 g/t als Durchschnitt der oberen Lithosphäre an.

Zusammenfassung

Die besonders in neuerer Zeit durchgeführten Untersuchungen über die Verteilung von Zinn als Spurenelement in den Mineralien und Gesteinen sind zusammengefaßt. Dabei zeigt es sich, daß das Zinn in fast allen untersuchten Mineralien in nachweisbaren Mengen vorkommt, daß aber eine deutliche Konzentrationszunahme von den basischen zu den sauren Produkten eines Magmas festzustellen ist: Besonders fällt diese Zunahme innerhalb der Plagioklasreihe von den anorthit- zu den albitreicheren Gliedern auf. Von den Mineralien weisen die Glimmer die höchsten Zinngehalte auf.

Nach einer theoretischen Untersuchung über das Verhalten des Zinns in einer magmatischen Schmelze können die Möglichkeiten für den Ein-

bau von Zinnionen in die Kristallgitter aufgezeigt werden. Unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten wird der Austausch des Sn^{2+} -Ions gegen das Fe^{2+} -Ion möglich sein, wogegen der Ersatz des Ca durch Sn nur untergeordnet als Möglichkeit bestehen mag. Auch der Austausch des Fe^{3+} -Ions durch das Sn^{4+} -Ion kann eine Rolle spielen. Bei fortschreitender Differentiation wird das Zinn in der Schmelze in stärkerem Maße auch als Zinnkomplex vorliegen. Der Einbau dieses Komplexes an Stelle der Siliziumtetraeder kann besonders im Quarzgitter für die Zinngehalte verantwortlich sein.

Eine Zusammenstellung der erreichbaren Zinnkonzentrationen in den Eruptivgesteinen läßt auch hier, wie nicht anders zu erwarten, eine Zunahme zu den sauren Varietäten erkennen.

Die stark reduzierende Wirkung des Zinns lassen im Verwitterungskreislauf lediglich sein Auftreten in der vierwertigen Oxydationsstufe erwarten. Auf Grund des Ionenpotentials fällt das vierwertige Zinn unter die Hydrolysate. Tatsächlich zeigen Analysen der Sedimentgesteine, daß unter ihnen die Tonschiefer die höchsten Zinngehalte haben.

Eine geochemische Bilanz für das Zinn kann bisher noch nicht aufgestellt werden, da einmal die Anzahl der Daten noch recht mangelhaft ist, zum anderen die Angaben der einzelnen Verfasser untereinander z. T. größere Unterschiede aufweisen. Es bleibt zu hoffen, daß in nächster Zeit eine intensive Untersuchung über die Zinnführung der einzelnen Gesteine erfolgt, um so ein klares Bild über das Vorkommen von Zinn in der Lithosphäre zu erhalten.

Literatur

- Ahrens, L. H. (1952, 1953): The use of ionization potentials. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 155; **3**, 1.
- Atkins, W. R. G. (1930): Some geochemical applications of measurements of hydrogen ion concentration. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* **19**, 455.
- Barsukov, V. L. (1956): New data on the geochemistry of tin. XX. Congr. Geol. Intern. Mexico; Resúmenes de los Trabajos Presentados, 355.
- Billings, M. P., u. Rabbitt, J. C. (1947): Chemical analyses and calculated modes of the Oliverian magma series, Mt. Washington Quadrangle, New Hampshire. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **58**, 573.
- Butler, J. R. (1953): The geochemistry and mineralogy of rock weathering (1) The Lizard area, Cornwall. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4**, 157.
- Cissarz, A., u. Moritz, H. (1933): Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochemische Bedeutung. *Metallwirtschaft* **12**, 131.
- Clarke, F. W., u. Washington, H. S. (1924): The composition of the Earth's crust. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **127**.
- Dietrich, G., u. Kalle, W. (1957): Allgemeine Meereskunde. Berlin.
- Freemann, G. O. (1942): Spectrographic data concerning the presence of the less common elements in rocks. *Amer. Miner.* **27**, 776.
- Goldschmidt, V. M. (1934): Drei Vorträge über Geochemie. *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **56**, 385.
- (1954): *Geochemistry*. Oxford.

- Goldschmidt, V. M., u. Peters, Cl. (1933): Zur Kenntnis der Troilitknollen der Meteoriten. Ein Beitrag zur Geochemie von Chrom, Nickel und Zinn. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl.* III, 36; IV: 37, 278.
- Goldschmidt, V. M., Krejci-Graf, K., u. Witte, H. (1948): Spuren-Metalle in Sedimenten. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl.* II, 35.
- Hellwege, H. (1956): Zum Vorkommen des Zinns als Spurenelement in Mineralien. *Hamburger Beitr. Angew. Miner. u. Kristallphysik* 1, 73.
- Higazy, R. A. (1952): The distribution and significance of the trace elements in the Braefoot Outer Sill, Fife. *Trans. Edin. Geol. Soc.* 15, 150.
- (1954): Trace elements of volcanic ultrabasic potassic rocks of Southwestern Uganda and adjoining part of the Belgian Congo. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 65, 39.
- Horton, L., u. Aubrey, K. (1953): Gehalte der Aschen der Vitrainkohlen aus dem Flöz Barnsley (Yorkshire). *Zbl. Min.* II, 31.
- Leutwein, F., u. Rösler, H. J. (1956): Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. *Freib. Forschh.* C 19.
- Miholić, S. (1949): Tin in some samples of plutonic rocks. *Bull. Soc. Chim. Belgrade* 14, 121.
- Neubauer, W. (1952): Einige seltene Metalle. *Berg- u. Hüttenm. Mh.* 97, 134.
- Noddack, I. u. W. (1930): Häufigkeit der chemischen Elemente. *Naturwissenschaften* 18, 757.
- (1931): Geochemie des Rheniums. *Z. f. phys. Chem.* 154, 207.
- (1934): Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente. *Svensk. Kem. Tidskr.* 46, 173.
- (1939): Häufigkeit der Schwermetalle in Meerestieren. *Arkt. Zool.* 32 A, Nr. 4, 1.
- Okada, S. (1955): Chemical composition of Japanese granitic rocks in regard to petrographic provinces. Part III — Trace elements. *Sci. Repts. Tokyo Kyoiko, Daigaku, Sect. C* 4, 163.
- Onishi, H., u. Sandell, E. B. (1957): Meteoritic and terrestrial abundance of tin. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 12, 262.
- Ottemann, J. (1941): Untersuchung zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. *Z. f. angew. Min.* 3, 142.
- Patterson, E. M., u. Swaine, D. J. (1955): A petrochemical study of Tertiary tholeiitic basalts: The Middle Lavas of the Antrim Plateau. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 8, 173.
- Pauling, L. (1948): *Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, Chapter 2.
- Rankama, K., u. Sahama, Th. G. (1952): *Geochemistry*. Chicago.
- Ringwood, A. E. (1955): The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 7, 189 u. 242.
- Trommsdorff, W. E. (1937): Das Verhältnis der Anzahl der Linksquarze zu der Anzahl der Rechtsquarze in einer größeren Menge von Quarzkristallen. Untersuchungen an Quarzen, die aus den beiden enantiomorphen Quarzarten aufgebaut sind und Untersuchungen an Amethysten. *N. Jahrb. f. Miner. B. B.* 72 A, 464.
- Wedepohl, K. H. (1953): Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 3, 93.

- Wedepohl, K. H. (1955): Schwermetallgehalte der Kalkgerüste einiger mariner Organismen. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. II a, 5, 79.
- (1956): Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. Geochim. et Cosmochim. Acta 10, 69.
- Yu Levin, B., Kozlovskaja, S. V., u. Starkova, A. G. (1957): The average chemical composition of meteorites. Geochim. et Cosmochim. Acta 13, 76.

Institut für Mineralogie, Petrographie und Lagerstättenkunde der Bergakademie Clausthal.

Röntgenographische Phasenanalyse grobkristalliner Gesteine

Von **W. v. Engelhardt** und **S. Haussühl**, Tübingen

Die optischen Methoden der Mineralbestimmung eignen sich bei der Untersuchung von Gesteinen, sofern die Korngrößen der Komponenten überhaupt eine mikroskopische Untersuchung zulassen, vornehmlich für die Einzelbestimmung von Mineralkörnern und zur qualitativen Klassifizierung des Gesteinsverbandes. Die Fixierung des quantitativen Mineralbestandes eines Gesteins, wie es der Benennung und der sicheren Einordnung in das System zugrunde liegen sollte, ist mit optischen Integrationsmethoden wohl möglich, aber bekanntlich oft mit erheblichen Schwierigkeiten und Unsicherheiten verknüpft. So sind wegen der Inhomogenitäten im Gestein meist zahlreiche Dünnschliffe aus verschiedenen Bereichen statistisch zu bearbeiten, was einen erheblichen Zeitaufwand erfordert. Manche Körner sind während des Zählens nur unsicher zu unterscheiden, so etwa, wenn ein Gestein verschiedene Feldspäte nebeneinander enthält. Vor allem aber wird die Genauigkeit der mikroskopischen Integrationsanalyse durch die Korngröße der Mineralien sehr wesentlich beschränkt. Der Mineralbestand feinkörniger Gesteine kann nur noch sehr ungenau oder gar nicht mehr quantitativ mit optischen Methoden bestimmt werden.

Es erschien daher wünschenswert, die Frage zu prüfen, ob die theoretisch untersuchte und für die Analyse feinkörniger Gesteine (Tone) bereits mit Erfolg angewandte röntgenographische Methode der Phasenanalyse auch auf relativ grobkörnige Gesteine, wie etwa Tiefengesteine granitischer Zusammensetzung angewendet werden kann. Die röntgenographischen Verfahren vereinen die Vorteile leichter Handhabung und großer Schnelligkeit; sie erfassen auch relativ kleine Korngrößen und zeichnen sich durch eine gute Reproduzierbarkeit aus. Außerdem ist es hier möglich, das zu untersuchende Objekt aus einer breiten homogenisierten Probenahme zu gewinnen.

Für die experimentellen Untersuchungen benutzten wir ein Zählrohr-goniometer mit linearer Registrierung der Impulsdichte. Die zu analysierende Substanz wurde als Pulverpräparat mit ebener Oberfläche untersucht. Aufnahmetechnik und Auswertungsverfahren wurden in früheren Darstellungen ausführlich beschrieben (1, 2, 3). Prinzipiell können die Intensitäten auch photographisch gemessen werden (z. B. Guinier-Aufnahmen in Reflexion). Es wurde mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gearbeitet.

Entsprechend den besonderen Problemen, die bei der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse eines grobkörnigen Gesteins auftreten, gliederte sich die Untersuchung in folgende Schritte:

1. Messung der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenreflexe verschiedener Mineralarten von der Feinheit der künstlich erzeugten Körnung. Festlegung einer für die vorgesehene Analyse zulässigen Kornverteilung der zu analysierenden Probe.

2. Herstellung der zulässigen Körnungen bei Wahrung des integralen Mineralbestandes.

3. Prüfung der Möglichkeit quantitativer Phasenanalysen an künstlichen Mineralgemischen zulässiger Körnung.

4. Ausnutzung der intensivsten Reflexe jeder Kristallart auch im Falle der Überlagerung durch andere Reflexe.

5. Zweckmäßige Auswahl von Standardproben für die Intensitäten der für die Analyse zugrunde zu legenden reinen Komponenten.

6. Vergleich der röntgenographisch ermittelten Mineralzusammensetzung eines Granits mit dem nach der chemischen Analyse berechneten Mineralbestand.

Es wurden zunächst von Adular, Quarz und Muskovit durch Zerreiben in einer Achatschale und Sedimentation in Wasser Pulver von folgenden mittleren Durchmessern hergestellt (Äquivalentdurchmesser nach Stokes): 45—20 μ , 20—10 μ , 10—5 μ , 5—2 μ , 2—1 μ und 1 μ . Zur Vermeidung von Textureffekten wurden die Pulver mit Korkmehl (\varnothing unter 45 μ) in einem Gewichtsanteil von 10% vermischt. Die am ebenen Präparat gemessenen Spitzenwerte der Impulsdichten als auch die Gesamtimpulsmengen (Flächen der Registrierkurven) zeigten bei allen drei Substanzen in allen starken Reflexen eine ähnliche Abhängigkeit von der Korngröße: Während Fraktionen 20—5 μ etwa übereinstimmende und reproduzierbare Werte lieferten, ergaben die feineren Fraktionen mit fallender Korngröße abnehmende Intensitäten. Bei Quarz lag die Intensität der Fraktion unter 1 μ schon unter 50%, bei Adular unter 65% und bei Muskovit sogar unter 25% der Intensität der drei groben Fraktionen.

Dieser Effekt war am Quarz schon früher beobachtet worden (3). Wir vermuten, daß die geringere Intensität der feineren Fraktionen so zu erklären ist, daß der Volumanteil mechanisch gestörter Gitterbereiche bei den kleinen Teilchen größer als bei den groben ist. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt auch bei anderen Kristallarten eintritt. Die drei untersuchten Substanzen besitzen einen relativ geringen Massenschwächungskoeffizienten (MSK) für die benutzte Röntgenstrahlung. Der Einfluß der Mikroabsorption, die eine Abnahme der Intensität mit zunehmender Teilchengröße erzeugen würde, ist bei diesen Substanzen unter 20 μ noch nicht zu erkennen; bei Materialien mit wesentlich höherem MSK, wie z. B. Calcit, Pyroxenen und Hornblenden wird nach den Untersuchungen

von Brindley (4) schon bei Körnungen über $20\ \mu$ eine Korrektur erforderlich sein. Da in silikatischen Gesteinen die Mineralien mit kleinen MSK vorherrschen, wird man wohl meist von einer Korrektur der Mikroabsorption absehen können, falls die Körnung unter $25\ \mu$ liegt. Für die Phasenanalyse solcher Gesteine ist daher eine Zerkleinerung der Proben anzustreben, bei der nur wenig Anteile über $25\ \mu$ und unter $5\ \mu$ entstehen.

Die Herstellung derartiger Körnungen aus grobem Material erfolgt nach unserer Erfahrung am besten durch vorsichtiges Zerkleinern in der Achatreibschale resp. im Porzellanmörser bei ständigem Absieben der Anteile unter $25\ \mu$, das so lange durchgeführt werden muß, bis die gesamte Probe das Sieb passiert hat. Auf diese Weise wird der integrale Mineralbestand der Probe gewahrt.

Aus so hergestellten Pulvern von Quarz, Adular, Albit, Muskovit, Steinsalz und Sylvin wurden nun künstliche Mischungen hergestellt und geprüft, ob die aus den gemessenen Intensitäten und MSK nach dem üblichen Verfahren bestimmten Gehalte mit der vorgegebenen Zusammensetzung der Gemische übereinstimmen. Der Zusammenhang zwischen beobachteter Intensität $I_{a\ x_a}$ und dem vorliegenden Gehalt x_a einer Substanz a vom Massenschwächungskoeffizient μ_a^* in einer Probe des MSK μ_m^* ist (2, 3):

$$I_{a\ x_a} = x_a \frac{I_{a1} \cdot \mu_a^*}{\mu_m^*}.$$

Dabei ist I_{a1} die Intensität des benutzten Reflexes der reinen Substanz (Standard). Die Ergebnisse zeigten, daß in beliebigen Mischungsverhältnissen der genannten Substanzen eine röntgenographische Phasenanalyse mit einer maximalen Fehlerbreite von wenigen Prozent möglich ist.

Schon bei diesen Vorversuchen empfahl es sich, die Analyse auf die jeweils stärksten und daher empfindlichsten Reflexe der einzelnen Komponenten zu gründen. Bei Gemischen mit mehreren Komponenten kann es vorkommen, daß gerade die stärksten Reflexe sich mit anderen überlagern. Dies ist z. B. bei den Reflexen von Glimmer und Quarz oder bei denen von Kalifeldspat und Plagioklas der Fall. Da ein Ausweichen auf schwächere Reflexe mit einer erheblichen Einbuße an Empfindlichkeit verbunden ist, schien es uns wichtig zu prüfen, welche Aussagen aus überlagerten Reflexen gewonnen werden können. Die Überlagerung nicht genau koinzidierender Reflexe führt außer zu einer Addition der Intensitäten auch zu einer Winkelverschiebung des Schwerpunktes der gemeinsamen Intensitätsverteilung gegenüber den Schwerpunkten der Einzelreflexe nach Maßgabe der Intensitäten. Besitzen die beiden sich überlagernden Reflexe erheblich verschiedene Intensitäten, so kann man im allgemeinen nach einer ersten näherungsweisen Bestimmung der Gehalte ohne Berücksichtigung der Überlagerung eine fortschreitende Verfeinerung nach iterativem Verfahren unter Beachtung der Überlagerung

vornehmen. Anders kann man verfahren, wenn die Intensitäten der überlagerten Reflexe vergleichbar sind, wie dies z. B. für die Reflexgruppen (002) und (040) des Sanidins und (002) und (040) des Plagioklases zutrifft. Es seien zwei Substanzen a und b betrachtet, die ein überlappendes Reflexpaar mit den Einzelintensitäten I_{a1} und I_{b1} und den Schwerpunkten ϑ_a und ϑ_b der reinen Substanzen bilden. Für die Gesamtintensität des Paares gilt dann $I = I_a x_a + I_b x_b$, wobei x_a und x_b die Gehalte der Substanzen a und b in einer gegebenen Probe bedeuten.

Nach obiger Formel ist also $I = I_{a1} x_a \frac{\mu_a^*}{\mu_m^*} + I_{b1} x_b \frac{\mu_b^*}{\mu_m^*}$.

Kennt man das Verhältnis $x_a/x_b = q$, so kann man aus dem gemessenen I die Gehalte x_a und x_b berechnen. Es ist z. B.

$$x_a = \frac{I}{I_{a1} \frac{\mu_a^*}{\mu_m^*} + I_{b1} \frac{\mu_b^*}{\mu_m^*} \cdot \frac{1}{q}}.$$

Die Größe q läßt sich aus der Lage des Schwerpunktes des Reflexpaares bestimmen. Für ein gegebenes q ist der Schwerpunkt des Paares

$$\bar{\vartheta} = \frac{\vartheta_a + \vartheta_b \cdot A/q}{1 + A/q};$$

A ist konstant, nämlich

$$A = \frac{I_{b1}}{I_{a1}} \frac{\mu_b^*}{\mu_a^*}.$$

Bei bekanntem $\bar{\vartheta}$ kann man also aus obiger Gleichung q bestimmen. Für die Anwendung ist es bequem, eine graphische Darstellung $\bar{\vartheta}(q)$ zu benutzen.

Durch die Messung von Gesamtintensität und Schwerpunktslage eines zusammengesetzten Reflexes kann man also, falls die Schwerpunkte der Einzelreflexe hinreichend distanziert sind, die Gehalte ebensogut wie mittels nicht überlappenden Reflexe bestimmen. Damit ist für viele Fälle die Möglichkeit eröffnet, auch bei Überlappung die jeweils stärksten Linien zur Analyse heranzuziehen, wodurch eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit erreicht werden kann.

Als ein für die röntgenographische Gesteinsanalyse besonders wichtiges Beispiel untersuchten wir die Überlappung der Reflexe (002) + (040) von Orthoklas und Plagioklas (Schwerpunktslage der Braggwinkel ca. 13,80 bzw. 14,00°). Wir fanden mit künstlichen Gemischen eine gute Bestätigung der obigen Gleichungen.

Jede röntgenographische Phasenanalyse hat nur dann einen Sinn, wenn die Standardintensitäten I_{a1} richtig definiert werden. Bei allen Mineralien, die Mischkristallreihen angehören oder bei denen diadoche Vertretungen einzelner Gitterbausteine möglich sind, wie z. B. bei den

Feldspäten, Pyroxenen, Hornblenden und Glimmern, hat man mit Schwierigkeiten bei der Fixierung eines geeigneten Standards zu rechnen. Man hat bei allen derartigen Analysen die Wahl, entweder ein bestimmtes Glied der betreffenden Reihe als Standard zu definieren oder das in der Probe vorhandene Mineral zu isolieren und so den für die betreffende Gesteinsanalyse wirklich zutreffenden Standard zu gewinnen. Als ein Beispiel für die reale Variabilität der Intensitäten reiner Minerale sind in der Tabelle 1 die I_1 und Schwerpunktslagen des Reflexpaares (002) + (040) von einigen Kalifeldspäten verschiedener Herkunft verzeichnet. Die Variabilität ist beträchtlich und wohl z. T. durch die verschiedene Stellung in der Reihe Sanidin—Mikroclin bedingt. Die Variabilität scheint bei den Tieftemperaturplagioklasen wesentlich geringer zu sein. Es ist also bei jeder Analyse nach Möglichkeit zu prüfen, welche Intensität und welche Schwerpunktslage dem Reflex (002) + (040) des Kalifeldspats des Gesteins zuzuschreiben ist. Der Anorthitgehalt des Plagioklases kann auf Grund der Lage der Reflexe (111), (111), (131), (131), (132), (220) und ($\bar{2}$ 01) nach den von Smith und Smith u. Gay mitgeteilten Kurven erfolgen, womit dann auch I_1 des Plagioklases festliegt (5, 6).

Unter Berücksichtigung der erörterten Gesichtspunkte wurde ein Granit von Gottschläg bei Ottenhöfen (Schwarzwald) röntgenographisch untersucht. Im Dünnschliff fanden sich Quarz, Orthoklas, Oligoklas (15% An) und Biotit als Hauptgemengteile. In der Tabelle 2 ist die chemische Zusammensetzung verzeichnet. Daraus errechnet sich die in der ersten Spalte von Tabelle 3 wiedergegebene Mineralzusammensetzung.

Tabelle 1

Intensitäten I_{a1} und Schwerpunktslagen ϑ_a der Reflexgruppe (002) + (040) verschiedener Kalifeldspäte.
 I_{a1} in willkürlichen Einheiten, ϑ_a in Grad

	I_{a1}	$2 \vartheta_a$
Adular, Cavradi, Schweiz	4,36	27,59
Adular (Mondstein), Rabnapura, Ceylon	5,15	27,69
Orthoklas (Druse des weißen Granites), Baveno	5,15	27,50
Orthoklas (pegm.), Arendal	5,1	27,53
Orthoklas aus dem Granit vom Kraftwerk Laufenburg, Schwarzwald	4,95	27,66
Orthoklas aus dem Albtalgranit, Schwarzwald	3,75	27,61
Orthoklas (pegm.), Grotta d'Oggi, S. Pietro, Elba	5,0	27,59
Orthoklas aus dem Granit von Tiefenstein, Schwarzwald	4,05	27,63

Tabelle 2

Granit von Gottschläg bei Ottenhöfen (Schwarzwald)

Chemische Analyse	
SiO ₂	70,8 %
Al ₂ O ₃	16,4 %
Fe ₂ O ₃	2,4 %
CaO	0,87 %
MgO	0,88 %
Na ₂ O	3,1 %
K ₂ O	5,1 %
Glühverlust	1,0 %
Summe:	100,55 %

Tabelle 3

Mineralzusammensetzung des Granits von Gottschläg bei Ottenhöfen (Schwarzwald)

	Aus der chem. Analyse ¹⁾	Röntgenographisch
Quarz	31 %	32,5%
Orthoklas	28 %	28,5%
Oligoklas Ab ₈₅ An ₁₅	30,5%	27 %
Biotit	7 %	6 %
Rest	3,5%	6 %

¹⁾ Na₂O wurde ganz in Ab₈₅An₁₅, MgO und Fe₂O₃ ganz in Biotit verrechnet.

Röntgenographisch ergab sich der in der zweiten Spalte verzeichnete Mineralbestand. Das Gesteinspulver ergab für CuK_α-Strahlung einen MSK von $\mu_m^* = 38,9$. Als Standardsubstanzen wurden für die röntgenographische Analyse die folgenden Mineralien gewählt:

Orthoklas von Laufenburg (Schwarzwald)	($\mu^* = 43$)
Oligoklas von Ytterby (Schweden)	($\mu^* = 35,5$)
Biotit von Bellinzona	($\mu^* = 74$)

In Anbetracht der vielen Fehlerquellen darf die Übereinstimmung zwischen berechneter und röntgenographisch bestimmter Mineralzusammensetzung als durchaus befriedigend angesehen werden. Die röntgenographische Phasenanalyse empfiehlt sich daher auch für die Untersuchung kristalliner und grobkörniger Gesteine als ein brauchbares Instrument der Petrographie. In verhältnismäßig kurzer Zeit kann eine sicher reproduzierbare, quantitative Charakterisierung des Mineralinhalts jedes Gesteins gewonnen werden. Die Erweiterung der hier geschilderten Methoden auf andere Mineralgruppen (Hornblenden, Pyroxene, Glimmer usw.) läßt sich in analoger Weise durchführen und wird bei uns weiter untersucht werden.

Literatur

1. Klug, H. P., u. Alexander, L. E. (1954): X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York-London.
2. v. Engelhardt, W. (1955): Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. Z. Krist. **106**, 430—459.
3. — (1959): Möglichkeiten der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. Geol. För. Förh. Stockholm **81**, 374—388.
4. Brindley, G. W. (1945): The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. Philos. Mag. **36**, 347—369.
5. Smith, J. V. (1956): The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. I. The soda-rich plagioclases. Min. Mag. **31**, 47—68.
6. Smith, J. V., u. Gay, P. (1957): The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. II. Min. Mag. **31**, 744—762.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Tübingen,
Wilhelmstr. 56.

Untersuchungen über einige sekundäre Ca- und Mg-Arsenate

Von E. Fischer, Berlin

Ausgangspunkt und Ziel der Untersuchung war die Frage nach der Existenz und Selbständigkeit des Minerals Wapplerit. Eine Durchmusterung der unter dieser Bezeichnung in den Sammlungen des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Humboldt-Universität zu Berlin, des Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden und der mineralogischen Abteilung des Museums zu Zwickau/Sa. vorhandenen Stufen ließ bereits bei flüchtiger Betrachtung erkennen, daß es sich bei den so bezeichneten Mineralien nicht immer um dieselbe Mineralart handeln könne¹⁾. Pulveraufnahmen und qualitative Mikroanalysen bestätigten dies und ergaben, daß insgesamt sechs verschiedene Arsenate von Ca und Mg als Wapplerit bezeichnet worden waren. Andererseits fanden sich aber auch einige dieser Mineralarten unter anderen Namen in den Sammlungen. Zur Klärung der aufgeworfenen Frage schien es darum angezeigt, die Untersuchung auf alle sechs Mineralarten auszudehnen, zumal neuerdings Wapplerit als Mischung zweier dieser Minerale (Pharmakolith und Rößlerit) gedeutet worden ist (1). Im folgenden soll zunächst über diejenigen Ca-Mg-Arsenate berichtet werden, die synthetisch herzustellen gelungen ist.

Pharmakolith ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Sehr häufig wurde ein stets farbloses und offensichtlich monoklines Mineral als Wapplerit angesprochen, das sich meist in Form sehr dünner, bis 1 cm langer Nadeln, die nicht selten radialstrahlig oder büschelig angeordnet sind, auf Stufen von Joachimsthal, Schneeberg i. Erzgeb., Annaberg i. Erzgeb. und Wittichen i. Schwarzwald, findet. Als Fundpunkte in Schneeberg werden genannt: Grube Rosenkranz (Berliner Sammlung), Schindlerschacht (Berlin), Grube Siebenschlehen, Neuglück-Flacher (Berlin), Eiserner Landgraf (Dresden, Nr. 15 271), Maximilian-spat bei Wolfgang-Maßen (Dresden, Nr. 22 162). Besonders bemerkenswert ist für die Frage nach der Existenz von Wapplerit die Dresdener Stufe 15 271, weil der zugehörige Zettel den Zusatz trägt: „Dr. Frenzel 1875“; es stammt also diese Stufe unmittelbar vom Entdecker des Mine-

¹⁾ Die Stufen in der Freiburger Sammlung konnten nicht zum Vergleich herangezogen werden.

rals und wurde kurz nach Veröffentlichung seiner diesbezüglichen Arbeit (2) an die Dresdener Sammlung abgegeben.

Gut ausgebildete Kristalle, die eine goniometrische Vermessung ermöglicht hätten, fanden sich nur auf einer der mir zugänglichen Stufen (Dresden, Nr. 15 271); an ihnen ließen sich die Formen $\{010\}$, $\{110\}$ und $\{112\}$ ermitteln (Aufstellung Dana in Analogie zu der von Gips). Kennzeichnend für das Mineral ist seine hervorragende Spaltbarkeit nach (010). Das Pulverdiagramm ist in Tabelle 1 unter a aufgeführt. Aus Schwenkaufnahmen um die drei Achsen und um [101] errechnen sich unter der Annahme einer Wellenlänge $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung für einen von der Grube Rosenkranz zu Schneeberg stammenden Kristall

$$a_0 = 6,001 \text{ \AA}, \quad b_0 = 15,58 \text{ \AA}, \quad c_0 = 6,316 \text{ \AA}, \quad \beta = 114^\circ 43'.$$

Es handelt sich also zweifellos um die neuerdings als Pharmakolith bezeichnete Mineralart. Hierzu sei indes bemerkt, daß in allen älteren Sammlungen unter diesem Namen das jetzt als Pikropharmakolith angesprochene Mineral liegt. Pikropharmakolith aber, der ursprüngliche Pharmakolith, ist triklin, hat die Zusammensetzung $\text{Ca}_4(\text{Mg, Co, Ni})\text{-H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ und ist von dem jetzt Pharmakolith genannten Mineral leicht zu unterscheiden wegen seines extrem dünn-nadeligen Habitus, der stets radialfaserigen Anordnung der Nadelchen und des seidenartigen Glanzes der Aggregate; er ist nicht selten rosa oder blaßgrün gefärbt infolge Ersatzes des Mg durch Co oder Ni.

Die Bestimmung des Minerals als Pharmakolith (im neueren Sinne) wurde außerdem durch zwei quantitative Halbmikroanalysen, ausgeführt mit Material von zwei verschiedenen Fundpunkten (Joachimsthal und Schneeberg, Grube Rosenkranz) erhärtet. Der Analysengang war der bereits wiederholt bei Arsenaten angewandte: Nach dem Verglühen des Wassers wurde der Rückstand in konz. HCl gelöst und aus dieser Lösung das As durch Überleiten von H_2S gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde das System mit gesättigtem H_2S -Wasser verdünnt und blieb verschlossen über Nacht stehen. Der Niederschlag wurde durch Eindampfen mit konz. HNO_3 in Arsenat übergeführt und dieses mit Mg-Mischung als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gefällt und ausgewogen. Im Filtrat wurde das Ca als Oxalat gefällt und als solches zur Wägung gebracht. Alle Filtrationen wurden unter Verwendung von Porzellan-Mikrofilterstäbchen ausgeführt; für die Wägungen stand eine Halbmikrowaage zur Verfügung.

Die Ergebnisse der Analysen findet man in Tabelle 2 zusammengestellt. Da die natürlichen Kristalle aus mehreren Gründen für die röntgenographischen Untersuchungen wenig geeignet waren, wurden röntgenfähige Einzelkristalle in Anlehnung an die von de Schulten (3) angewandte Methode auf folgende Weise hergestellt: Als Ausgangs-

lösungen dienten dabei (wie auch für die Synthesen von Haidingerit und Rößlerit) folgende:

1. Salzsäure, 2,33 norm., hergestellt durch Verdünnen von 1 Gramm-äquivalent HCl („Testal“) zu 429 ml.
2. CaCl_2 -Lösung mit rund 1 Grammäquivalent Ca in 1 l, hergestellt durch Auflösen von 5,002 g reinstem Kalkspat (krist.) in der eben erforderlichen Menge HCl und Verdünnen zu 100 ml.
3. Na_2HAsO_4 -Lösung, hergestellt durch Auflösen von 156,0 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p. a. zu 1000 ml.
4. MgCl_2 -Lösung mit 1 Grammäquivalent Mg (12,16 g) Mg im Liter, hergestellt durch Auflösen von 1,216 g Mg-Metall in der eben erforderlichen Menge HCl und Verdünnen auf 100 ml.

Zur Herstellung von Pharmakolithkristallen wurden bei 20° C 40 ml der CaCl_2 -Lösung mit 5 ml HCl versetzt und unter beständigem Rühren allmählich 40 ml Na_2HAsO_4 -Lösung zugegeben. Das System trübte sich rasch ein; nach 16 Stunden war die Fällung beendet. Der pH-Wert der Endlauge betrug 5,2. Die ausgeschiedenen Kriställchen hatten eine größte Ausdehnung von $\frac{1}{2}$ mm. Sie waren tafelig nach $\{010\}$ entwickelt und etwas in Richtung der c-Achse gestreckt. Als begrenzende Formen waren vorhanden: $\{010\}$, $\{100\}$, $\{201\}$, $\{102\}$, $\{112\}$. Formen, die die Annahme einer polaren Achse erfordert hätten, konnten nicht aufgefunden werden. Arbeitet man mit der halben Konzentration der reagierenden Ionen, so erhält man nach Größe, Habitus und Tracht gleichartige Kristalle; die Fällung geht aber wesentlich langsamer vonstatten und der pH-Wert der Endlauge liegt bei 5,5.

Weitere Verdünnung und insbesondere Herabminderung der H-Ionenkonzentration (25 ml CaCl_2 -Lösung + 1 ml HCl + 39 ml H_2O + 20 ml Na_2HAsO_4 -Lösung) läßt bei gleicher Temperatur Haidingerit entstehen; Temperaturerhöhung auf 50° C ohne Herabminderung der Konzentration hat den gleichen Effekt.

Die Identität der Kristalle mit Pharmakolith wurde durch Pulveraufnahmen und Kontrollanalysen sichergestellt; die Gitterkonstanten wichen nur wenig von denen der natürlichen Kristalle ab ($a_0 = 6,011 \text{ \AA}$, $b_0 = 15,49 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,310 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 41'$). Als pyknometrische Dichte ergab sich 2,68. Aus dem Volumen der Elementarzelle berechnete sich mit diesem Wert für die Dichte die Anzahl der Formeleinheiten je Elementarzelle zu $Z = 3,98$. Weißenbergaufnahmen dieser Kristalle um $[010]$, Äquator und 1. Schichtlinie, ferner um $[100]$, $[001]$, $[101]$ und $[201]$, jeweils Äquator, ergaben übereinstimmend folgende Auslöschungen:

(hkl) nur mit $h + k + l = 2n$ vorh.

(hol) nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$ vorh.

Geht man von der innenzentrierten Elementarzelle auf eine C-flächenzentrierte über, so ergibt sich als charakteristische Raumgruppe C_{2h}^3 — C_c^2 oder C_s^4 — Ce.

Tabelle 1
Pulverdiagramme

a) Pharmakolith		b) Haidingerit		c) Arsenröblerit	
J	d	J	d	J	d
8	7,76	8	8,11	8	6,49
1	5,12	8	5,28	2	5,31
10	4,32	2	4,05	8	4,72
2	3,85	2	3,86	8	4,49
10	3,09	10	3,20	6	4,31
1	2,87	10	2,98	10	4,08
9	2,71	1	2,85	3	3,69
1	2,600	1	2,72	3	3,46
1½	2,527	3	2,64	4	3,32
1	2,462	2	2,523	2	3,01
½	2,321	1	2,400	3	2,88
1½	2,226	1	2,270	2	2,818
1½	2,031	½	2,122	1	2,719
4	1,922	1	2,067	2	2,640
2	1,877	2	1,955	2	2,549
2	1,839	3	1,903	1	2,426
1½	1,772	½	1,841	1	2,181
1	1,684	2	1,764	1	2,063
1	1,618	1	1,705	1	1,973
3	1,571	1	1,657	1	1,914
1	1,524	1	1,602	1	1,856
2	1,482	3 d.	1,140	1	1,784
				2	1,669

Haidingerit ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Die Kristalle vom Pharmakolith waren auf den mir zugänglichen Stufen (z. B. Dresden, Nr. 15 271) vielfach ohne Beeinträchtigung des Glanzes der Flächen weißlich getrübt und undurchsichtig. Pulveraufnahmen dieses Umwandlungsproduktes ergaben ein völlig anderes Diagramm (Tabelle 1 unter b). Eine chemische Mikroanalyse, ausgeführt mit nur 10,31 mg Substanz, führte auf die Formel $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 2) und ließ vermuten, daß Haidingerit vorliegt. Da Einzelkristalle, die ein gleichartiges Pulverdiagramm geliefert hätten, auf keiner der Stufen aufgefunden werden konnten, wurde versucht, röntgenfähige Kristalle von Haidingerit synthetisch herzustellen. Verfahren: Bei 20° C wurden 25 ml der CaCl_2 -Lösung mit 1 ml HCl (2,33 norm.) und 39 ml H_2O gemischt und unter Umrühren 20 ml Na_2HAsO_4 -Lösung zugesetzt. Das System trübte sich sofort milchig ein. Nach 48 Stunden hatten sich bis ½ mm lange, offensichtlich rhombische Kriställchen von tafeligem Habitus, die nach einer Achse gestreckt waren, ausgeschieden. Sie waren von folgenden Formen begrenzt (in neuer Aufstellung): {010}, {100}, {101}, {001}. Der pH-Wert der Endlauge lag bei 6,0.

Tabelle 2
Ergebnisse der chemischen Analysen

	Pharmakolith				Haidingerit			As-Röbllerit	
	Joach.- thal	Schnee- berg	synthet.	theoret.	Joach.- thal	synthet.	theoret.	synthet.	theoret.
Einwaage (mg) . .	20,86	17,79	26,10	—	10,31	24,83	—	21,73	—
Dichte, pykn. . .	2,67	2,62	2,703	—	—	2,931	—	1,930	—
CaO (%)	27,1	26,5	26,1	25,96	27,9	28,8	28,32	—	—
MgO (%)	0,1	0,1	—	—	Spur	—	—	14,6	13,88
As ₂ O ₅ (%)	52,1	52,3	52,9	53,20	58,2	58,1	58,03	38,7	39,58
P ₂ O ₅ (%)	Spur	Spur	—	—	Spur	—	—	—	—
H ₂ O (%)	20,7	20,0	21,1	20,84	13,3	12,9	13,65	46,3	46,54
Summe .	100,1	98,9	100,1	100,00	99,4	99,8	100,00	99,6	100,00

Erhöht man die H-Ionenkonzentration um ein Geringes (1½ ml HCl, aber nur 38½ ml H₂O), so erhält man ebenfalls Haidingeritkristalle, jedoch geht die Ausscheidung wesentlich langsamer vor sich. Aus noch stärker saurer Ausgangslösung kristallisiert bei 20° C Pharmakolith. Wohl aber kann man aus derartig sauren Ausgangslösungen Haidingerit erhalten, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet. So kristallisierte z. B. aus einem Gemisch von 25 ml CaCl₂-Lösung, 2 ml HCl, 38 ml H₂O und 20 ml Na₃HAsO₄-Lösung, aus dem sich bei 20° C ausschließlich Pharmakolith bildete, bei 50° C nur Haidingerit, und zwar in extrem dünntafeligen Kristallen, an denen neben {101} auch {201} vorkam. pH-Wert der Endlauge: 5,5.

Die so erhaltenen Kristalle ergaben in jedem Falle ein Pulverdiagramm, das dem des Umwandlungsproduktes von Pharmakolith völlig gleich war; eine quantitative Kontrollanalyse führte wieder auf die Formel CaHAsO₄ · H₂O. Die pyknometrische Dichte des Materials war $D = 2,931$.

Schwenkaufnahmen um die drei Achsen ergaben:

$$a_0 = 6,946 \text{ \AA}, \quad b_0 = 16,14 \text{ \AA}, \quad c_0 = 7,930 \text{ \AA};$$

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,430 : 1 : 0,491.$$

Das auf goniometrischem Wege an natürlichen Kristallen ermittelte Achsenverhältnis wird zu $a : b : c = 0,8391 : 1 : 0,4990$ angegeben. Man führt also zweckmäßig unter Beibehaltung der b- und der c-Achse die Hälfte der bisherigen a-Achse als neues a ein. Aus den Ausmaßen der Elementarzelle und der pyknometrischen Dichte errechnen sich $Z = 7,94$ Formeleinheiten für den Inhalt der Elementarzelle. Weißenbergauflnahmen

um alle drei Achsen, jeweils Äquator und 1. Schichtlinie, ergaben folgende Auslöschungen:

- (1 k l), (h k 1), (h 1 l), (h 0 l) ohne Einschränkung vorhanden.
 (h k 0) nur mit $k = 2n$ vorh.
 (0 k l) nur mit $l = 2n$ vorh.

Aus diesen Auslöschungen ergeben sich als charakteristische Raumgruppen D_{2h}^{11} — Pcmb oder C_{2v}^5 — $Pc 2_1b$.

Arsenröbllerit ($MgHAsO_4 \cdot 7 H_2O$)

Auch von diesem Mineral konnten röntgenfähige Einzelkristalle auf den mir zugänglichen Stufen nicht aufgefunden werden; es mußte ebenfalls synthetisch dargestellt werden. Verfahren: 20 ml $MgCl_2$ -Lösung, 40 ml H_2O und 1 ml HCl wurden bei $20^\circ C$ gemischt und mit 20 ml Na_2HAsO_4 -Lösung versetzt. Nach 48 Stunden hatten sich am Boden des Gefäßes Büschel von glasklaren Kristallen von 5 mm Länge und $\frac{1}{2}$ mm Breite ausgeschieden. Sie waren offensichtlich monoklin, tafelig nach (010) entwickelt und nach [100] gestreckt; auf (010) zeigten sie eine Streifung parallel [100]. Als begrenzende Formen wurden außer {010} noch {011} und {110} beobachtet. Der pH-Wert der Endlauge lag bei 6,3. Eine Kontrollanalyse lieferte die in Tabelle 2 angegebenen Werte; die pyknometrische Dichte war $D = 1,930$.

Schwenkaufnahmen um [100], [010], [001] und [101] ergaben: $a_0 = 6,728 \text{ \AA}$, $b_0 = 25,92 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,61 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 23'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,259 : 1 : 0,4479$.

Als goniometrisch bestimmte Kristallelemente werden angegeben (4): $a : b : c = 0,2598 : 1 : 0,4473$, $\beta = 94^\circ 26'$.

Für den Inhalt der Elementarzelle errechnen sich $Z = 8,071$ Formeleinheiten.

Aus Weißenbergaufnahmen um [010], Äquator und 1. Schichtlinie, sowie um [100] und [001], Äquator, ergaben sich folgende Auslöschungen:

- (h k 0) nur mit $h + k = 2n$ vorh.
 (h 0 l) nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$ vorh.
 (h 1 l) nur mit $h = 2n + 1$ vorh.

Demnach ist die charakteristische Raumgruppe von Arsenröbllerit C_{2h}^5 — C_c^2 oder C_s^4 — Cc (in völliger Übereinstimmung mit der von Phosphorröbllerit).

Herrn Dr. Prescher vom Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden, desgleichen Frau Vater vom Städt. Museum zu Zwickau danke ich für die Überlassung von Untersuchungsmaterial.

Literatur

1. Schulten, M. A. de: Bull. soc. min. (1903): 26, S. 99.
2. Frenzel, A. (1874): Min. Mitt., S. 279.
3. Schulten, M. A. de: Bull. soc. min. (1903): 26, 18.
4. Haushofer, K. (1883): Zschr. f. Krist. 7, 257.

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität zu Berlin.

Zur Geochemie des Urans

Von **F. Heide** und **G. Proft**, Jena

Mit 6 Abbildungen im Text

In den Jahren seit Kriegsende sind sehr viele Uranbestimmungen an Sedimentgesteinen durchgeführt worden. Einige wurden veröffentlicht, die meisten liegen noch in den Gutachten und Berichten für Regierungen und Gesellschaften. Die Uraniumbestimmungen wurden dabei vornehmlich an solchen Gesteinen durchgeführt, die aus irgendwelchen Gründen als „höffig“ angesehen wurden, während solche an gewöhnlichen Gesteinen zahlenmäßig sehr zurücktreten, obwohl gerade die Urankonzentration in solchen Gesteinen für die Kenntnis der Geochemie des Urans von Bedeutung ist. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen sind recht verschiedenartig, so daß weiteres Zahlenmaterial sehr erwünscht ist. Das auf Spurenelemente schon mehrfach untersuchte Muschelkalk-Rötprofil von Steudnitz und Göschwitz bei Jena wurde daher als ein Beispiel für die Urankonzentration in einer Serie von gut durchlüfteten Flachseesedimenten auf seinen Uragehalt geprüft.

Methodik

Da zu erwarten war, daß die Urankonzentration in den Gesteinen des Profils sehr niedrig sein würde, mußte eine besonders empfindliche Methode unter den zahlreichen zur Verfügung stehenden ausgewählt werden, die es außerdem erlauben mußte, das Uran von den übrigen Elementen des Probematerials möglichst rein abzutrennen, um Komplikationen durch störende Elemente zu vermeiden, und anzureichern, um bei der Bestimmung die sogenannte Verdünnungsmethode anwenden zu können und damit unvermeidliche Störungen durch Fremdelemente auf unter die Nachweisbarkeitsgrenze herabzudrücken.

Nächst der Uranbestimmung durch Strahlungsmessung nach Aktivierung im Reaktor ist die fluorometrische Methode die empfindlichste chemisch-physikalische Methode. In ihrer von F. A. Centani, A. M. Ross und M. A. De Sesa (3) angegebenen Form wurde sie in Verbindung mit der einfachen Methode der Abtrennung des Urans mit Äthylacetat aus salpetersaurer, mit Aluminiumnitrat gesättigter Lösung nach R. J. Guest und J. B. Zimmermann (8) angewandt. Die zu untersuchende Probe wird mit wenig HNO_3 (5%) gelöst und soweit verdünnt, daß die Probelösung 0,01—0,5 μg U/l enthält. Man pipettiert von dieser

Lösung 5 ml in ein Reagenzglas ab und setzt 6,5 ml $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Aussalzlösung zu. Danach wird das Uran mit genau 5 ml Äthylacetat ausgeschüttelt. Mit 0,1 ml der Äthylacetatphase werden 200 mg NaF-LiF -Salzmischung in einem Platinschmelztiegel getränkt, das Äthylacetat vorsichtig verdampft und die Probe geschmolzen. Die Schmelzscheibe löst sich leicht aus dem Schmelztiegel und ihr Fluoreszenzlicht wird mit einem Fluorometer gemessen.

Die Gesteinsproben des Profils wurden je nach ihrer Zusammensetzung auf verschiedene Art und Weise aufgeschlossen und in Lösung gebracht.

a) Aufschluß für reine oder fast reine Kalksteine

Die Probe wird in einem Platintiegel eingewogen, mit $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ vermischt und geschmolzen. Nach erfolgter Abkühlung löst man den Schmelzkuchen mit warmem Wasser und später mit verdünnter HNO_3 und dampft die Lösung in einer kleinen Schale auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 5 proz. HNO_3 aufgenommen und in einen Meßkolben (25 ml) gefüllt. Zum Auffüllen bis zur Eichmarke darf nur 5 proz. HNO_3 benutzt werden, um den Säuregrad der Probe nicht zu verändern.

b) Aufschluß für Tongesteine. Die in einem Platintiegel eingewogene und in der Bunsenbrennerflamme kurz geglühte Probe wird nach dem Abkühlen mit H_2SO_4 , HNO_3 und HF versetzt, die Kieselsäure abgeraucht und die Lösung auf dem Luftbad zur Trockne eingedampft. Falls sich nicht alles gelöst hatte, muß der Arbeitsgang wiederholt werden. Der Rückstand wird leicht erwärmt, bis die letzten Spuren der H_2SO_4 vertrieben sind. Danach löst man in 5 proz. HNO_3 . Vor dem Abfüllen in einen Meßkolben ist es ratsam, die Lösung kurz zum Sieden zu erhitzen. Zuweilen bleibt ein geringer Bodenkörper von Erdalkalisulfaten ungelöst, der aber in der folgenden Extraktion nicht stört.

c) Aufschluß für Mergelkalke. Diese Proben können nicht mit H_2SO_4 , HNO_3 und HF aufgeschlossen werden, da sonst große Mengen CaSO_4 ausfallen würden. Ein Karbonataufschluß, wie bei den reinen Kalken, ist auch nicht möglich, da das SiO_2 in der salpetersauren Lösung gelförmig ausfällt und bei der Extraktion stört. Es wurde folgendes Verfahren angewandt: Die Probe wird in einen 200-ml-Erlenmeyer-Weithalskolben eingewogen, mit etwa 25 ml verdünnter HNO_3 versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der ungelöste Rückstand wird abfiltriert, der Kolben gespült und mit dem Spülwasser der Rückstand gewaschen. Das Filter wird im Platintiegel verascht und der Rückstand kurze Zeit geglüht. Nach dem Abkühlen raucht man das SiO_2 mit H_2SO_4 , HNO_3 und HF ab, wobei auch die Tonsubstanz aufgeschlossen wird. Nach vollständigem Abdampfen der H_2SO_4 wird der Eindampfrückstand in HNO_3 gelöst und dem ersten Filtrat zugesetzt. Die beiden vereinigten Lösungen werden danach auf dem Wasserbad in

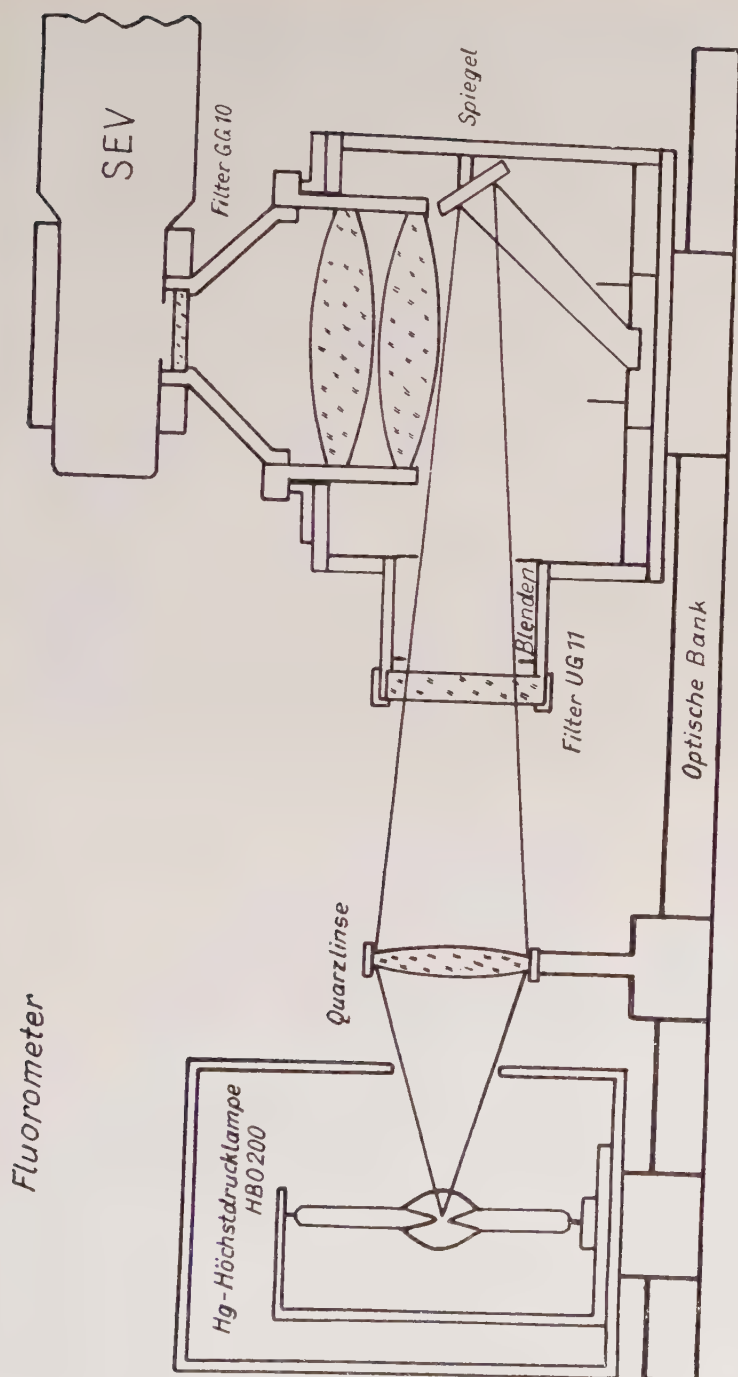


Abb. 1. Schematischer Schnitt durch das Fluorometer.

einer kleinen Eindampfschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 5 proz. HNO_3 aufgenommen und die Lösung in einen Meßkolben übergeführt. Von der 5 proz. salpetersauren Lösung werden jeweils 5 ml abpipettiert, nach der oben angegebenen Methode der Extraktion unterworfen und die Schmelzscheiben hergestellt.

Die Fluoreszenzmessung. Sie wurde durchgeführt mittels eines in der Institutswerkstatt nach bekanntem Prinzip hergestellten Reflektionsfluorophotometers, das mit einer Zeiß-Sekundärelektronvervielfacher-Meßeinrichtung gekoppelt wurde. Die Schmelzproben werden mit dem UV-Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe angeregt. Die langwelligeren Teile des Lichtes der Quecksilberdampf Lampe werden durch ein UV-Filterglas (UG 11) absorbiert. Die mit UV-Licht bestrahlte Probe sendet ein gelbgrünes Fluoreszenzlicht aus. Es wird durch ein über der

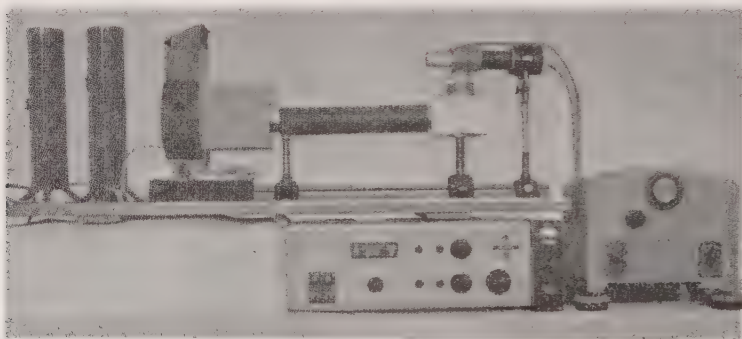


Abb. 2. Anlage zur Fluoreszenzmessung.

Links zwei Widerstände, dann auf der optischen Bank die HBO 200, auf dem ersten Reiter die Quarzlinse, auf dem zweiten der Fluorometerkasten, darüber der SEV, darunter der Spannungskonstanthalter, rechts das Skalengalvanometer.

Probe liegendes Linsensystem gesammelt und auf die Photokathode des SEV projiziert. Ein im Strahlengang angebrachtes UV-undurchlässiges Filterglas (GG 10) verhinderte den Eintritt von UV-Licht in die Photozelle, s. Abb. 1 und 2.

Das UV-Beleuchtungssystem. Benutzt wurde die Quecksilber-Höchst-Druck-Bogenlampe HBO 200 des Berliner Glühlampenwerkes, s. Abb. 3. Diese Lampe zeichnet sich durch eine hohe Leuchtdichte aus. Sie wird mit Gleich- oder Wechselstrom betrieben und ist mit Hilfe eines Hochfrequenzzündgerätes zu zünden. Nach ungefähr 15 Minuten Brenndauer liegen die Intensitätsschwankungen der Lampe unter dem Fehler, der bei der Bereitung der Schmelzproben auftritt. Der Brennfleck der HBO 200 von etwa $2,5 \times 1,4$ mm wird durch eine Quarzlinse vergrößert auf der Probe abgebildet, s. Abb. 1. Die Lampe steht isoliert ohne Verbindung mit dem Fluorophotometerkasten auf einer optischen Bank, um eine Wärmeübertragung auf den SEV zu vermeiden.

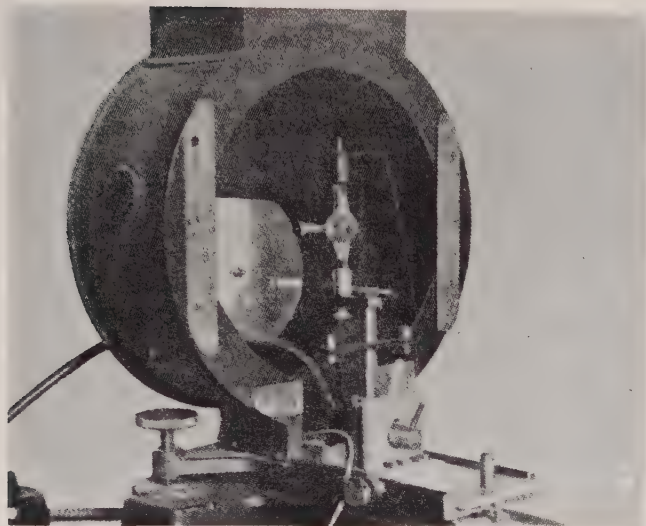


Abb. 3. Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200.

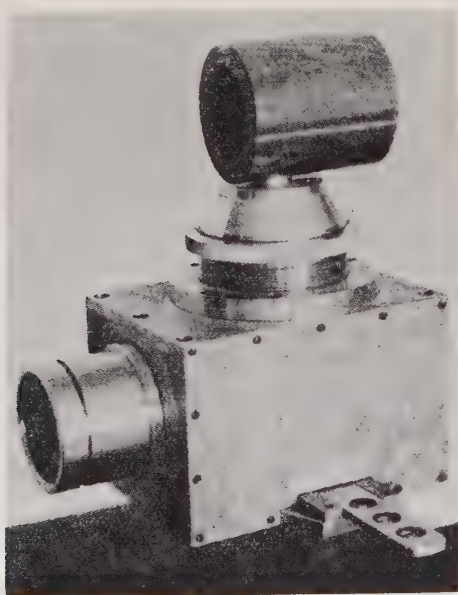


Abb. 4. Fluorometerkasten.

Der Fluorometerkasten (Abb. 4). Beim Eintritt in diesen wird das Licht der HBO 200 durch ein Schott-UG 11-Farbglass von 8 mm Dicke gefiltert. Dieses muß gehärtet werden, da es durch die hohe Leuchtdichte der HBO 200 stark erwärmt wird und ungehärtet leicht zerspringt.

Die Durchlässigkeit des UG 11-Glases liegt nach den Angaben der Firma bei etwa 250—400 m μ . Eine geringe Durchlässigkeit ist noch im roten Bereich bei etwa 700 m μ vorhanden (Abb. 5). Dieser Rotanteil wird auch durch später im Strahlengang folgend UV-Absorptionsfilter nicht absorbiert. Streu- und Reflexlichter können in den SEV gelangen, werden mit gemessen und erhöhen den Dunkelstrom. Der nicht absorbierte Rotanteil beeinflusst den Dunkelstrom der Photozelle nur wenig, da die Empfindlichkeit des SEV 12 MS mit Cd-Cs-Photokathode für langwelliges Rot sehr gering ist. Eine Absorption dieses Rotanteils würde eine starke Abnahme der Lichtstärke verursachen. Die geringe Erhöhung des Dunkelstroms wird deshalb in Kauf genommen.

Das gefilterte UV-Licht wird mit einem SiO₂-bedampften oberflächenversilberten Planspiegel auf die Probe geworfen. Streulicht wird durch zwei Blenden im Strahlengang weitgehendst abgefangen. Weiterhin hat sich als Streulichtfänger ein mit schwarzem Papier überzogener kurzer Zylinder als sehr wirkungsvoll erwiesen, der auf dem Probenhalter angebracht ist. Alle blanken Metallteile, auch Kunststoffe, geben, wenn sie von UV-Licht getroffen werden, Reflexlichter oder fluoreszieren. Besonders stark fluoreszieren gefettete Teile, Wachse und Klebstoffe. Es ist notwendig, alle Teile im Fluorometer, die vom UV-Licht oder UV-Streulicht getroffen werden, mit einem matten, schwarzen, nicht fluoreszierenden Belag zu überziehen. G. R. Price, R. J. Ferretti und S. Schwartz (21) benutzten dazu Aquadag (Acheson Colloids Corp.). Wir machten gute Erfahrungen mit mattem, nicht fluoreszierendem, schwarzem Papier, mit dem das Innere des Fluorometerkastens ausgekleidet wurde.

Die fluoreszierende Probe wird durch ein über der Probe liegendes Linsensystem auf die Photokathode des SEV abgebildet. Bei scharfer Abbildung, die sich durch Verstellen des Linsensystems erreichen läßt, erreicht man die größte Empfindlichkeit. Zur vollständigen Absorption des UV-Lichtes wird ein Schott-GG 10-Farbfilterglas hinter dem Linsensystem in den Strahlengang gebracht, dessen spektrale Durchlässigkeit in Abb. 5 nach den Angaben des Werkes wiedergegeben ist.

Die SEV-Meßeinrichtung. Zur Fluoreszenzlichtmessung wird die Zeiss-SEV-Meßeinrichtung verwendet. Sie besteht aus dem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV), dem Netzanschlußgerät und einem Galvanometer. Unter den verschiedenen SEV-Typen erwies sich zur Messung des gelbgrünen Fluoreszenzlichtes bei der fluorometrischen Uranbestimmung der SEV M 12 S am geeignetsten, da die Cäsium-Antimon-Photokathode des M 12 S die größte Empfindlichkeit im blaugrünen Teil des Spektrums besitzt. Bei dem lichtstarken Fluorophotometer, das in dieser Arbeit benutzt wurde, braucht die Empfindlichkeit der Maßeinrichtung nicht voll ausgenutzt zu werden. Das Fluoreszenzlicht der Proben erfaßt man schon etwa bei 1000 V Gesamtspannung, obwohl es möglich

ist, die Spannung bis 1800 V und damit auch die Empfindlichkeit zu steigern.

Zum Betrieb des SEV wird eine Stufenspannung bis 1800 V benutzt, die vom Hochspannungsnetzgerät geliefert wird. Das Hochspannungs-

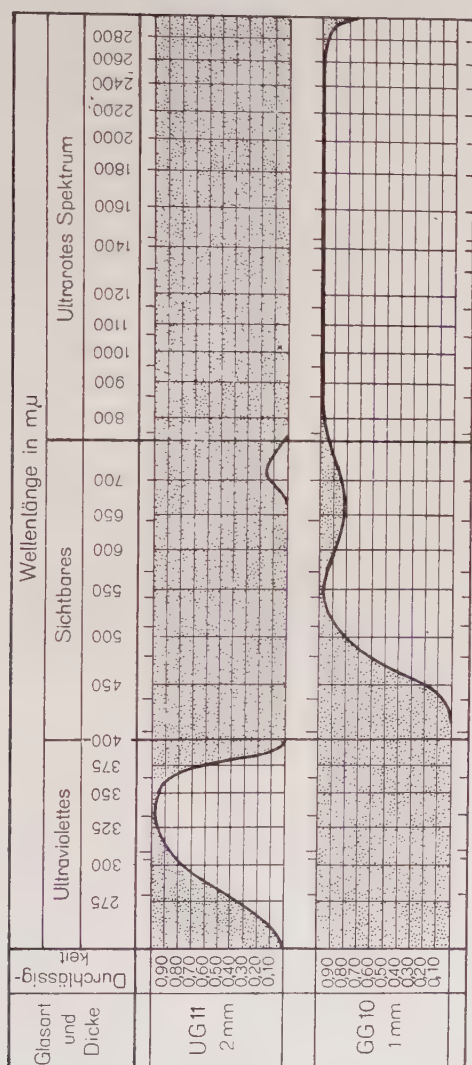


Abb. 5.

Durchlässigkeitsbereiche der Filter UG 11 und GG 10 nach Angabe von VEB Schott und Gen., Jona.

netzgerät besteht aus dem Hochspannungstransformator, Hochspannungsgleichrichter und einem elektronisch gesteuerten Spannungskonstanthalter. Der Sekundär-Elektronen-Strom ist stark spannungsabhängig. Um eine Meßgenauigkeit von 1% zu erreichen, muß bei einem 12 stufigen SEV die Spannung auf ein Promille konstant gehalten werden, da sich die

Auswirkung einer Spannungsschwankung an den einzelnen Stufen des SEV multipliziert. Das Hochspannungsnetzgerät vom VEB Carl Zeiss, Jena, gewährleistet eine Spannungskonstanz von einem Promille bei 2 KV und bei Netzschwankungen des Eingangsstromes von 200—240 V.

Als Meßgerät für den Anodenstrom kann man das Skalengalvanometer vom VEB Carl Zeiss am Meßausgang anschließen.

Das Messen der Proben. Die HBO 200 schließt man an das Gleichstromnetz an. Der positive Pol muß mit dem Schiebewiderstand und dieser mit der unteren Elektrode der Lampe verbunden werden. Das Zünden erfolgt durch ein Hochfrequenz-Zündgerät. Der SEV wird in den Halter auf dem Fluorometer eingeschoben, die Steckanschlüsse vom Netzgerät werden angeschlossen und das ganze Gerät wird gut geteert. Darauf erfolgt der Anschluß des Hochspannungsnetzgerätes an das Wechselstromnetz 220 V. Mit dem Netzschalter wird das Gerät eingeschaltet und in etwa 2 Minuten kann der Hochspannungsschalter betätigt werden. Die Empfindlichkeit muß so einreguliert werden, daß der Dunkelstrom, ein Sammelbegriff für alle schon ohne Belichtung an der Anode erscheinenden Störströme, bei herausgezogenem Probenhalter auf 0 oder 100 Skalenteile des Skalengalvanometers zu kompensieren ist. Der Dunkelstrom gibt somit einen Vergleichsstandard für die Messung. Er kann leicht nach jeder Probenmessung kontrolliert werden. Bei längeren Meßreihen ist es notwendig, die Konstanz des Verstärkungsfaktors des SEV mit Eichproben zu überprüfen.

Es ist bei jeder Probenmessung erforderlich, die Eichreihe neu aufzustellen. Die Eichproben werden auf den Probenhalter gebracht und in das Fluorophotometer eingeschoben. Die abgelesenen Galvanometer-

Tabelle 1

Proben-Nr.	Urangehalt in g/t	Δ	Δ^2
1	5,31	0,26	0,0676
2	5,05	0,00	0,0000
3	5,36	0,31	0,0961
4	4,53	0,52	0,2704
5	4,92	0,13	0,0169
6	4,94	0,11	0,0121
7	4,94	0,11	0,0121
8	4,92	0,13	0,0169
9	5,30	0,25	0,0625
10	5,21	0,16	0,0256
$\bar{x} = 5,05$			$\Sigma \Delta^2 = 0,5802$

$$s = \pm \sqrt{\frac{0,5802}{9}} = \pm \sqrt{0,0644} = \pm 0,254$$

Die relative Standardabweichung oder Varianz ist demnach $\pm 5\%$.

ausschläge und die dazugehörigen Urangehalte werden in ein Koordinatensystem eingezeichnet. Die Untersuchungsproben werden genau so gemessen wie die Eichproben und die entsprechenden Urangehalte der Eichkurve entnommen.

Die Standardabweichung für Tongesteine wurde durch die nachfolgende Untersuchungsreihe festgestellt (s. Tab. 1). Etwa 3,5 g feingepulverte Substanz (Profilprobe Nr. 17) wurde mit HF , H_2SO_4 und HNO_3 aufgeschlossen, auf 100 ml mit 5 proz. HNO_3 aufgefüllt und von dieser Lösung je 5 ml abpipettiert und analysiert.

Die Untersuchungsergebnisse

Die ermittelten Urangehalte der Gesteine des Profils sind in Tab. 2 zusammengestellt und in Abb. 6 graphisch wiedergegeben. Aus den Zahlen ergibt sich, daß der Urangehalt in den reinen oder nur wenig verunreinigten Kalksteinen (Proben Nr. 1—12) 1,34 g/t beträgt, mit Schwankungen zwischen 0,45—2,21 g/t. Die beiden niedrigsten Werte wurden in den obersten Gliedern des gesamten Profils gefunden, die die jetzige Oberfläche des Geländes bilden, in dem sich das Profil befindet. Es scheinen hier Auslaugungserscheinungen, ähnlich wie beim Bor [s. F. Heide und A. Thiele (15)], eine Rolle zu spielen. Auffällig ist weiterhin der Urangehalt des mittleren Wellenkalkes, der Oolithbank und des unteren Wellenkalkes (Nr. 6—8). Er ist in diesen Proben etwa das Doppelte (rund 2 g/t) der hangenden und liegenden Kalksteine. Ein ähnlicher Konzentrationsanstieg in den Proben Nr. 6—8 hat sich bisher in ähnlicher Weise nur beim Bor gezeigt. Beim Kupfer, Zink, Strontium, Barium, Arsen, Blei und Quecksilber [F. Heide und Mitarbeiter (10, 11, 12, 13, 14)] tritt dieser Anstieg nicht auf. An einem höheren Tongehalt kann es nicht liegen. Da müßte er sich bei den übrigen soeben angeführten Elementen erst recht zeigen. Die Zone der Oolithbänke ist ein sehr schwacher Wasserhorizont, so daß eine Ansammlung von Sickerwässern und eine Anreicherung ihres Urangehaltes kaum in Frage kommt. Wie beim Bor [F. Heide und A. Thiele (15)] gezeigt wurde, können die Schichten über der Probe Nr. 6 als Oxydationszone zu den blaugrauen Schichten des Muschelkalkes ab Probe Nr. 6 angesehen werden. Die Oxydation des vierwertigen Urans zu sechswertigen findet leicht unter den Bedingungen der Verwitterung statt, und die Verbindungen des sechswertigen Urans sind geochemisch viel mobiler als die Verbindungen des vierwertigen. Das mobilgemachte sechswertige Uran kann dann örtlich wieder reduziert und schwer beweglich gemacht werden. Die Urananreicherung in den Schichten der Proben Nr. 6—8 könnte dann als ein Analogon zu der Zementationszone der Erzlagerstätten angesehen werden.

Die in den Kalksteinen des Muschelkalkes von Steudnitz gefundene Urankonzentration von im Mittel 1,34 g/t stimmt gut mit dem Mittelwert überein, den R. D. Evans und Cl. Goodman (5) für Kalk-

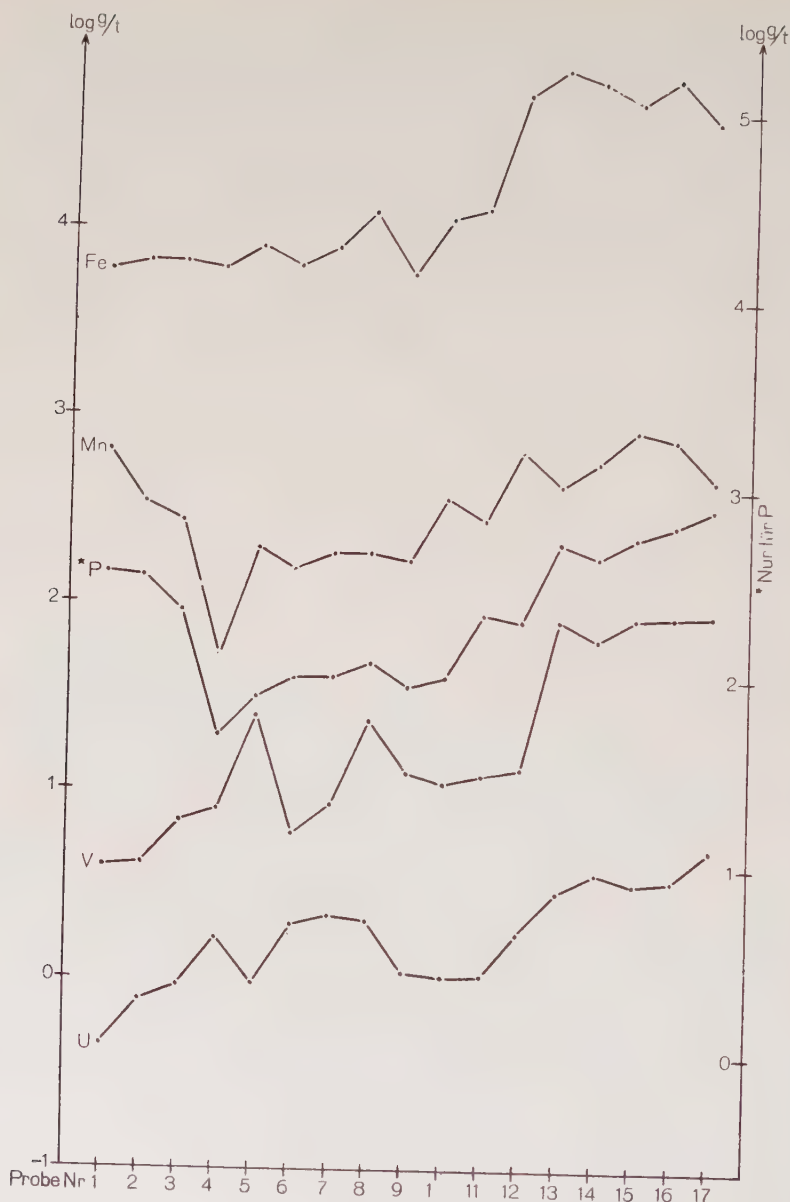


Abb. 6.

steine von USA und Kanada fanden, nämlich $1,3 \pm 0,7$ g/t. Dagegen weichen sie um fast zwei Größenordnungen von den Werten ab, die J. L a h n e r (17) für den Urangehalt von alpinen Kalksteinen der oberen Trias (Dachsteinkalk, Hallstädter Kalk) und des unteren Lias (Adneter-

Tabelle 2

Lokalität	Stratigraphische Position		U g/t
Zement- werk Steudnitz	Oberer Muschel- kalk mo	mo 2 1. Gervillienschichten (Kalkbank) mo 1 2. Trochitenkalk	0,45 0,78
	Mittlerer Muschel- kalk mm	mm 3. Wulstkalk	0,94
	Unterer Muschel- kalk mu	x 4. Untere Schaumkalk- bank δ 1	1,68
		τ 5. Untere Terebratula- bank	0,97
		mu 1 6. Mittlerer Wellenkalk.	1,97
		oo 7. Oolithbank α	2,21
		mu 1 8. Unterer Wellenkalk . mu 1 9. Blaugrauer Kalk- schiefer, 2 m über der gelben Grenzbank .	2,12 1,10
	Oberer Röt	so 3 10. Strohgelbe Platten- kalke	1,03
		11. Myophorienplatten über den Coelestin- bänken	1,04
		12. Desgl. unter den Coe- lestinbänken	1,80
13. desgl., etwa 1 m unter 12		2,98	
14. Flaserige Mergel 4 m unter 12		3,74	
Zementwerk Göschwitz, Mergelgrube	Mittlerer Röt	so 2 15. Roter Mergelton . .	3,23
	Unterer Röt	so 1 16. Graugrüner Mergelton unter der Muschel- breccie	3,44
		17. Desgl. Bruchsohle über fossilfreien Gip- sen	5,05
Sandgrube Altendorfer Tal	Mittlerer Buntsand- stein	sm 18. Roter, toniger Sand- stein, 73,25% SiO ₂ .	2,20

kalk) angibt: im Mittel 0,03 gU/t. Für alpine Dolomite (Wettersteindolomit, Schlerndolomit, Dachsteindolomit) werden 0,4 gU/t angegeben. Mehr Uran als die Gesteine unseres Profils enthalten Kalksteine von Palizieux (15 g/t), Serpiano (8 g/t), Dolomit von Serpiano (5 g/t) und Verrucano-Dolomit (3,5 g/t) nach K. Stier (22) und H. Erlmeyer, W. Opplinger, K. Stier und M. Blumer (4). Die untersuchten Karbonatgesteine sind jedoch entweder selbst bituminös oder sind uranreichen bituminösen Gesteinen benachbart. J. A. S. Adams, J. E. Richardson und Ch. C. Templeton (1) bestimmten in sechs Kalksteinen von USA einen mittleren Urangehalt von 2,0 g/t nach der fluorometrischen Methode, nach der γ -Strahlen-Spektralanalyse einen wenig höheren Wert von 2,3 g/t. Die Grenzen liegen bei 1,1—3,6 g/t. Reichliches Material liegt über Kalksteine von der russischen Tafel vor. V. J. Baranow, A. B. Ronow und K. G. Kunaschowa (2) bestimmten aus 5475 Proben 128 Mittelwerte für den Urangehalt von Karbonatgesteinen aus dem Sinium bis Tertiär der russischen Tafel zu 2,1 g/t. Die Grenzen der Mittel liegen bei 1,2—3,6. J. Green (6) gibt in seinen Geochemischen Tabellen der Elemente für 1959 einen Mittelwert für 16 Karbonatgesteine von 2,5 g/t an mit einer Standardabweichung von 1,1 g/t und ein zweites Mittel von 51 Karbonatgesteinen von 1,9 g/t mit einer Standardabweichung von 1,5 g/t an. Aus allen diesen Zahlen ergibt sich, daß man für nicht bituminöse Kalksteine eine Urankonzentration von 1—2 g/t annehmen kann.

Die Tongesteine des Röt haben mit 3,83 g/t im Mittel einen knapp dreimal so hohen Urangehalt wie die Kalksteine. Die Einzelwerte liegen zwischen 3,23 und 5,05 g/t. Das Gewichtsverhältnis des Urans in Ton- und Karbonatgesteinen (T : K) ist 3,83 : 1,34 = 2,9. Es schiebt sich zwischen das T : K-Verhältnis von Quecksilber und Blei in dem gleichen Profil (s. Tab. 3).

Tabelle 3

Element	Gewichtsverhältnis in Ton- und Karbonatgestein
Cu	T : K = 105,00 : 5,66 = 18,6
Zn	T : K = 102,5 : 5,5 = 18,6
Hg	T : K = 0,187 : 0,048 = 3,9
U	T : K = 3,83 : 1,34 = 2,9
Pb	T : K = 20,8 : 7,9 = 2,6

Die in den Tongesteinen gefundenen Urankonzentrationen des Muschelkalk-Röt-Profils fügen sich gut in die von anderen Autoren festgestellten Werte für nicht sapropelitische Tongesteine ein. R. D. Evans und C. I. Goodman (5) fanden für fünf Tongesteine kretazischen und oligozänen Alters aus Texas einen Mittelwert von 3,2 g/t, V. J. Baranow,

A. B. Ronow und K. G. Kunaschowa (2) aus 4795 Bestimmungen von 178 Proben von präkambrischen bis känozoischen Tongesteinen der russischen Tafel 4,1 g/t (3,2—5,9), J. A. S. Adams, J. E. Richardson und Cl. C. Templeton (1) für fünf Tongesteine aus USA 2,4 g/t (1,6—3,8). Auch der Urangehalt der küstenfernen Tiefseeablagerungen, rote Tone, ist von der gleichen Größe. E. Hahofer und F. Hecht (9) fanden bei der Analyse des Bohrkerns Nr. 76 der schwedischen Tiefsee-Expedition (150° W, 4° N) Werte, die zwischen 0,76 bis 11,40 schwankten. Das Mittel des untersuchten 1354 cm langen Bohrkerns ergab 2,7 gU/t. Der Bohrkern Nr. 86 B der gleichen Expedition von ca. 40 cm Länge enthält im Mittel 2,9 gU/t (2,4—3,6). J. Green (6) gibt in seinen geochemischen Tabellen für 1959 zwei Mittelwerte für Tongesteine an: $4,1 \pm 0,7$ g/t aus 16 Analysen und $3,7 \pm 0,5$ g/t. Aus allen diesen Zahlen scheint eine Urankonzentration in nicht-sapropelitischen Tongesteinen von 3—4 g/t als der z. Z. beste Wert anzunehmen zu sein. Sapropelitische, schwarze Tongesteine können eine erheblich höhere U-Konzentration aufweisen.

Es ist weiterhin von Interesse, ob die Urankonzentrationen in den einzelnen Schichten unseres Profils zu den Konzentrationen anderer Elemente in denselben Schichten in Beziehung stehen. Wir verglichen in dieser Hinsicht die Uranwerte mit den Konzentrationen von Eisen [W. Löffler (19)], Mangan [M. Mohr (20)], Phosphor [Langbein (18)] und Vanadium [Grosch (7)]. Mit Ausnahme der allgemeinen Tendenz der genannten Elemente und des Urans, in den Tongesteinen des Röts in höheren Konzentrationen vorzukommen als in den Kalksteinen, sind engere Beziehungen nicht festzustellen (s. Abb. 5). Stellenweise zeigen die Kurven einen parallelen Verlauf, an anderen Stellen verlaufen sie gerade entgegengesetzt.

Der rote, tonige Sandstein des mittleren Buntsandstein von der Sandgrube des Altendorfer Tales südlich Jena hat durch die Magerung mit viel Quarz nur einen Urangehalt von 2,2 g/t. Nach dem Schmelzen bei 1750° C war der Urangehalt des grünlichen Glases 2,5 g/t, ein Wert, der übereinstimmt mit dem Urangehalt der Tektite [s. F. Heide (16)].

Herrn Prof. Dr. P. Görlich, Herrn Abteilungsleiter Dr. A. Krohs und Herrn G. Wolf vom VEB Carl Zeiss, Jena, danken wir herzlich für die Überlassung der SEV-Einrichtung und für die Einweisung in ihren Gebrauch.

Literatur

1. Adams, J. A. S., Richardson, J. E., und Templeton, Ch. C., Determination of thorium and uranium in sedimentary rocks by two independent methods. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **13**, 270 (1958).
2. Baranow, V. J., Ronow, A. B., und Kunaschowa, K. G.: Über die Geochemie des Thoriums und Urans in Tonen und Karbonatgesteinen der russischen Plattform. *Geochemia* Nr. 3, 3 (1956). (Russisch.)
3. Centani, F. A., Ross, A. M., und De Sesa, M. A.: Fluorometric Determination of Uranium. *Analyt. Chem.* **28**, 1651 (1956).

4. Erlmeyer, H., Oppliger, W., Stier, K., und Blumer, M.: Bestimmung von Uran in Gesteinen. Geochemische Untersuchung I. *Helv. Chim. Acta* **33** I, 25 (1950).
5. Evans, R. D., und Goodman, Cl.: Radioactivity of Rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.* **52**, 459 (1941).
6. Green, J.: Geochemical table of the elements for 1959. *Bull. Geol. Soc. Am.* **70**, 1127 (1959).
7. Grosch, P.: Beitrag zur Geochemie des Vanadiums. Dipl.-Arb., Jena 1957. Manuskript.
8. Guest, R. J., und Zimmermann, J. B.: Determination of Uranium in Concentrates. *Analyt. Chem.* **27**, 931 (1955).
9. Hahofer, E., und Hecht, F.: Uranbestimmungen in Tiefseeproben. *Mikrochim. Acta* **38**, 417 (1954).
10. Heide, F., und Singer, E.: Zur Geochemie des Kupfers und Zinkes. *Naturw.* **37**, 541 (1950).
11. Heide, F., und Christ, W.: Zur Geochemie des Strontiums. *Chemie d. Erde* **16**, 327 (1953).
12. Heide, F., und Moenke, H.: Zur Geochemie des Arsens. *Chemie d. Erde* **17**, 181 (1955).
13. Heide, F., und Lerz, H.: Zur Geochemie des Bleies. *Chemie d. Erde* **17**, 217 (1955).
14. Heide, F., und Böhm, G.: Zur Geochemie des Quecksilbers. *Chemie d. Erde* **19**, 198 (1957).
15. Heide, F., und Thiele, A.: Zur Geochemie des Bors. *Chemie d. Erde* **19**, 329 (1958).
16. Heide, F.: Über den Urangehalt der Tektite. *Acta Geol. Hung.* Im Druck.
17. Lahner, J.: Uran- und Thoriumbestimmungen an Kalken und Dolomiten und die Frage des radioaktiven Gleichgewichtes in diesen Gesteinen. *Sitzber. Akad. Wien, Kl. II a*, 148 (1939).
18. Langbein, R.: Untersuchungen zur Geochemie des Phosphors. Dipl.-Arb., Jena 1955. Manuskript.
19. Löffler, W.: Der Titangehalt der Saale. Dipl.-Arb., Jena 1956. Manuskript.
20. Mohr, M.: Der Mangangehalt der Saale und eines Profiles aus dem Muschelkalk und dem Röt. Ein Beitrag zur Geochemie des Mangans. Dipl.-Arb., Jena 1956. Manuskript.
21. Price, G. R., Ferretti, R. J., und Schwartz, S.: Fluorophotometric Determination of Uranium. *Analyt. Chem.* **25**, 322 (1953).
22. Stier, K.: Über das Vorkommen des Urans in schweizerischen Sedimentgesteinen. Diss. Basel 1948.

Jena, Mineralogisches Institut der Universität.

Einige Ergebnisse der Tunguskischen Meteoritenexpedition im Jahre 1958

Von **I. T. Sotkin** und **K. P. Florensky**, Moskau

Mit 8 Abbildungen im Text

Die Feldarbeiten, welche am Ort des Aufschlages des Tunguskischen Meteoriten von L. A. Kulik ausgeführt worden waren, wurden im Jahre 1939 unterbrochen (1). Die nachfolgenden Untersuchungen bestanden bloß in einer Interpretation des gesammelten Materials. W. G. Fessenkow (2) hatte auf Grund der Verdunkelung der Atmosphäre die Menge des zerstäubten Stoffes gleich $\sim 10^6$ Tonnen bestimmt. E. L. Krinow und I. S. Astapowitsch (3, 4) vermochten auf Grund der Angaben von Augenzeugen zwei Varianten der Bahn des Boliden aufzustellen. F. J. W. Whipple (5) bestimmte auf Grund der Mikrobarogramme der Luftwelle die Energie des Meteoriten gleich $3,2 \cdot 10^{20}$ erg. I. S. Astapowitsch (3) bestimmte auf Grund von mechanischen und Schallerscheinungen die Energie gleich 10^{21} erg. Diese Schätzung ist im Lichte neuer Angaben über die Verbreitung der Luftwellen wahrscheinlich auf 10^{23} erg zu erhöhen. K. P. Stanjukowitsch und M. A. Zikulin (6) wiesen nach, daß die erdoberflächlichen Zerstörungen und die explosionsartigen Erscheinungen unter der Einwirkung der ballistischen Welle des Meteoriten entstehen konnten ohne sein unmittelbares Aufprallen auf der Erde.

Alle diese Untersuchungen zeigten, daß die konkreten Angaben, welche zur Schaffung eines vollendeten Bildes über das Aufschlagen dieses gigantischen Meteoriten vonnöten sind, offenbar nicht genügen. Die in den dreißiger Jahren von L. A. Kulik durchgeführten Expeditionen untersuchten nur den eigentlichen zentralen Teil des niedergeschlagenen Waldes. Das Gebiet des Aufschlages blieb völlig ununtersucht. Es wurde auch nicht nach Meteoritenmaterial außerhalb des südlichen Sumpfes gesucht.

Im Jahre 1953 besuchte K. P. Florensky (7) den Auffallort und überzeugte sich davon, daß die Aufschlagspuren in Form des umgefällten Waldes sich bis auf den heutigen Tag bewahrt hatten, und im Jahre 1957 stellte A. A. Jawnel (8) fest, daß Erdproben, welche von L. A. Kulik und K. P. Florensky mitgebracht worden waren, eiserne Teilchen von der Zusammensetzung des Meteoreisens enthielten.

Zur Lösung der mit diesem Fragenkomplex verbundenen Aufgaben organisierte das Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR im Jahre 1958 die Tunguskische Meteoritenexpedition. Das Arbeitsprogramm der Expedition enthielt die folgenden Aufgaben:

a) Das Gebiet des umgefällten Waldes in verschiedenen Richtungen zu durchkreuzen, die Richtung, Größe und Grenzen des beschädigten Waldgebietes festzustellen und die dem gegenwärtigen Niveau entsprechende topographische Aufzeichnung vorzunehmen.

b) Eine Sammlung der Boden- und Schlichproben in einem Netz mit ca. 5 km Seitenlänge vorzunehmen. Eine mineralogische und chemische Analyse des Schlichfeldes durchzuführen mit der Bestimmung des Verhältnisses Ni/Fe und zu versuchen, die Konzentrationsstellen der Meteoritteilchen aufzufinden.

c) Eine allgemeine Schätzung des Gebietes vorzunehmen mit dem Ziel, die Zweckmäßigkeit fernerer Untersuchungen klarzustellen.

An der Expedition nahmen verschiedene Spezialisten teil: Geologe, Geochemiker, Chemiker, Mineraloge, Astronom, Physiker, im ganzen elf Personen. Der Leiter der Expedition war der Geochemiker K. P. Florensky. Der Weg der Expedition ging mittels Flugzeug bis nach Wanowara und hierauf mit Rentierkarawane bis zum Stützpunkt von L. A. Kulik, der in der Nähe des südlichen Sumpfes aufgeschlagen war und als das Epizentrum der Explosion gilt. Die Expedition verließ Moskau am 3. Juni und kehrte am 10. August 1958 zurück.

Die vorläufigen Ergebnisse der Tunguskischen Expedition werden weiter unten angeführt.

Erläuterungen zu Abb. 1

1 Steinige Tunguska	19 Untere Duljuschma
2 Wanowara	20 Nach Strelka
3 Tschamba	21 Eljuma
4 Untere Lakura	22 Höhenrücken Vernadskv
5 Obere Lakura	23 Berg Schachorma
6 Tschamba	24 Tschavidokon
7 Kuliks Marschroute	25 Chuschma
8 Nerunda	26 Anlegestelle von Kulik
9 Wanowara	27 Südlicher Sumpf
10 Höhenrücken Burkan	28 Expeditionsbasis von Kulik
11 Chovorkikta	29 Chuschma
12 See Pejunga	30 Ukagit
13 Höhenrücken Lakurskij	31 Ukagitkon
14 Berg Farrington	32 Höhenrücken Silgami
15 Makirta	33 See Tscheko
16 Mamonnaja	34 Tscheko
17 Tschamba	35 Kimtschu
18 Obere Duljuschma	36 Kimtschu

• = Hütte

↘ = Richtung der umgestürzten Bäume

--- = Pfad

⌒ = Grenzzone des umgebrochenen Waldes

A = Bahnprojektion von Astapowitsch

K = Bahnprojektion von Krinow

Die Umbrechung des Waldes ist bis jetzt die einzige Spur des Meteoritenaufschlages. Die Fläche des umgebrochenen Waldes nimmt ungefähr 1600 km² ein (Abb. 1). Die unter der Einwirkung der Luftwelle im Jahre 1908 umgestürzten Bäume (Fichten, Tannen, Lärchen) sind in der Mehrzahl gut erhalten und lassen sich bei der Untersuchung

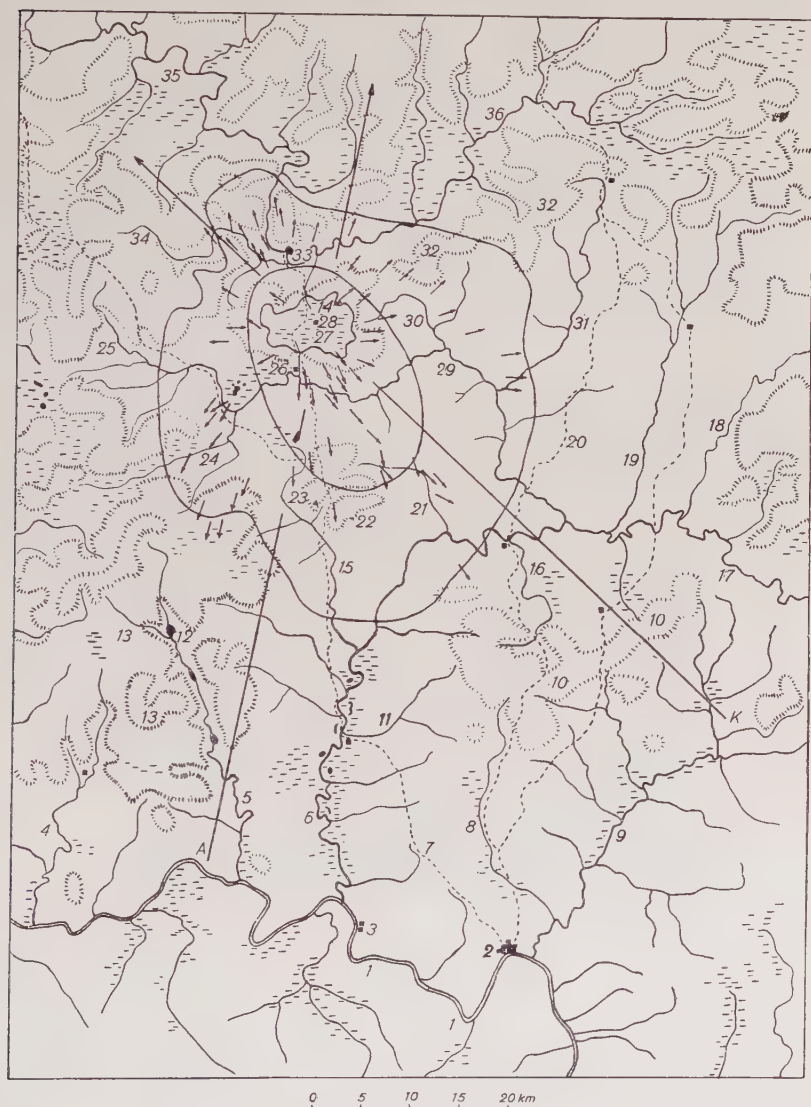


Abb. 1. Das Gebiet, wo die Arbeiten der Tunguskischen Meteoritenexpedition vorgenommen wurden. Die Grenzen der Waldbeschädigungen und die Richtung der umgewälzten Bäume

Erläuterungen zu Abb. 1 siehe S. 184

des Bodenbildes gut erkennen. Aus der Höhe ist der Waldumbruch bereits nicht mehr zu erkennen, da die ganze Fläche von einem 40 jährigen Wald bewachsen ist. Auf den Waldbewertungskarten ist dieses Gebiet mit dem Charakteristikum des Jungwaldes bezeichnet.

Die auf Fußmärschen gemachten Untersuchungen der Expedition bestätigten den radialen Charakter des Waldumbruches auf dem ganzen



Abb. 2. Ausgetrocknete Bäume, auf den Wurzeln stehend, die typisch sind für die neutrale Zone

untersuchten Gebiet. Auf mehr als 100 Stellen wurden Messungen der Richtungen der umgebrochenen Bäume vorgenommen, welche darauf hinweisen, daß das Zentrum des Umbruches im Gebiet des Südsumpfes liegt. Die Grenzen des Waldumbruches lassen sich gegenwärtig nur mit großer Schwierigkeit feststellen, da sie durch später eingetretene Brände und Sturmschäden stark verwischt sind und von örtlichen Bedingungen

abhängen (Charakter des Bodens, Relief). Der Expedition war es möglich, drei Gebiete auszusondern:

a) Die Neutralzone, welche rings um den Südsumpf gelegen ist. Sie ist durch ein orientierungsloses Umbrechen der Bäume charakterisiert und von auf der Wurzel stehenden toten Bäumen mit abgeschlagenen Zweigen (Abb. 2). Dies entspricht der epizentralen Zone.

b) Die Zone des massenhaften Umbruches, welche ungefähr eine Ellipse darstellt mit den Achsen 25×15 km. Innerhalb dieser Ellipse sind die Bäume radial umgebrochen. Die Bäume waren hier entweder mit den Wurzeln umgestürzt (Abb. 3) oder entzweigebrochen worden.



Abb. 3 Ein mit seiner Wurzel umgestürzter Baum, der typisch ist für die Zone des massenhaften Umbruches.

Der Wald war praktisch völlig zerstört. Die Grenze dieser Zone kann auf 80 bis 90% umgestürzter Bäume geschätzt werden. Dies ist die Zone starker Zerstörungen.

c) Die Zone des teilweisen Umbruches. Diese Zone der schwachen Zerstörungen besitzt die am meisten verwischten Grenzen. Ihre Grenze wurde von uns auf Grund eigener Beobachtungen und mittels Erkundigungen mit einer Genauigkeit von 2 bis 4 km ermittelt und entspricht 15 bis 25% umgebrochener Bäume. Diese Zone besitzt eine rundliche Form mit einem Durchmesser von ungefähr 40 km. Die Bäume sind in ihr radial umgestürzt. Es läßt sich der Einfluß des Reliefs auf die Schädigung des Waldes feststellen.

Im zentralen Teil des Windbruchs untersuchte die Expedition den Einfluß des Reliefs auf die Luftwelle und das Gesetz der Abnahme ihrer Stärke auf Grund detaillierter Zählung der beschädigten Bäume auf abgegrenzten Flächen. Die ermittelten Werte unterliegen noch der Interpretation. Einige Teilnehmer der Expedition sprachen die Meinung aus, daß die Richtungen der gefällten Bäume nicht von einem Zentrum ausgehen, sondern zu einer Achse zusammenlaufen; das faktische Material erwies sich jedoch als ungenügend für eine solche Schlußfolgerung.

Die wesentlichen Ergebnisse des Studiums des Waldumbruches bestehen in folgendem. Auf einem großen Gebiet wurde der Wald durch Einwirkung einer starken Luftwelle umgebrochen. Die Gesamtmenge der vernichteten Bäume beträgt 10 000 000. Nach Meinung der Fachleute betrug die Explosionsenergie, welche eine derartige Welle erzeugt hatte, $\sim 10^{23}$ erg. Das Vorhandensein einer „Neutralzone“ und eine sehr schwache Schirmung (im Zentralteil) sprechen dafür, daß die explosionsartige Wirkung von oben vor sich gegangen ist in einer Höhe von einigen Kilometern. Die exzentrische Lage des Epizentrums der Explosion und die elliptische Form der Zone der starken Zerstörungen sprechen dafür, daß der Explosionsprozeß nicht zentral, sondern einigermaßen asymmetrisch vor sich gegangen ist.

Der Waldbrand im Jahre 1908, der von der Aufschlagstelle des Tunguskischen Meteoriten ausgegangen ist, umfaßte ungefähr das Gesamtgebiet der Zone des massenhaften Waldumbruches. L. A. Kulik hatte zu Beginn der dreißiger Jahre einige Besonderheiten ins Auge gefaßt, welche, seiner Meinung nach, von einem plötzlichen Brand zeugen. Die Expedition des Jahres 1958 konnte keinerlei Tatsachen feststellen, welche auf einen durch Strahlung bedingten oder plötzlichen Brand großer Intensität hinwiesen. Falls ein solcher Brand auch stattgefunden haben mag, so ist er doch durch einen gewöhnlichen Waldbrand maskiert. Gegen eine Strahleneinwirkung hoher Temperatur spricht auch das Vorhandensein lebender Bäume im Alter von mehr als 100 Jahren, welche am Südsumpf fast genau im Epizentrum aufgefunden wurden. Sie wachsen an feuchten Stellen, wohin der Brand sich nicht verbreitet haben konnte. Fast alle Astbrüche und umgestülpten Wurzeln zeigen Brandspuren. Die an den Baumrinden bewahrt gebliebenen Brandspuren wiesen keine bestimmte Richtung auf in bezug auf den Zentralteil des umgebrochenen Waldes. Diese Richtung entspricht der vorherrschenden Winde. Einzelne Bäume tragen deutliche Spuren längeren Brennens. Auf Grund des abgebrannten Holzes konnte man feststellen, daß bereits abgebrochene, jedoch noch frische Bäume gebrannt haben (Abb. 4). Dieser Umstand gestattet es anzunehmen, daß der Brand unmittelbar nach der Explosion entstanden war.

Die Besonderheiten, welche den Brand im Jahre 1908 von den für diese Gegenden typischen Waldbränden unterscheiden, bestehen in seinem Höhencharakter (man sieht nur die abgebrannten Wipfel von 15 bis 20 m

hohen Bäumen), sowie auch darin, daß der Brand sich auf ein ziemlich großes, jedoch kompaktes Gebiet (rundlicher Form) verhältnismäßig



Abb. 4. Angebrannter Baum. Das Holz verbrannte nur an jenen Stellen, an denen die Rinde abgerissen war.

gleichmäßig ausgebreitet hatte. Dieser Umstand gestattet es anzunehmen, daß der Waldbrand gleichzeitig auf einem großen Gebiet vor sich gegangen ist.

Die Besonderheiten der Entwicklung der Bäume. Für dieses Gebiet Sibiriens ist die Entwicklung in Form von Flecken ewigen Frostbodens charakteristisch; das Wachstum der Bäume (besonders Nadelhölzer) ist daher einigermaßen verlangsamt.

Die Messung der Jahresringe an den Sägeflächen der im Jahre 1908 zugrunde gegangenen Bäume gestattet es, festzustellen, daß vor der Tunguskischen Katastrophe der Jahreszuwachs 0,2—1,0 mm betragen hatte. Gegenwärtig ist das gesamte Gebiet, wo Brand und Windbruch gewütet

hatten, von jungem, 40 jährigem Wald bewachsen, wobei der Jahreszuwachs im Durchschnitt 4 mm beträgt und in einzelnen Fällen sogar 9 (!) mm erreicht. Einzelne alte Bäume (150—100 Jahre), die sich seit der Katastrophe erhalten hatten, zeigen eine Verengung der Jahresringe im Verlaufe einiger Jahre nach dem Jahre 1908, die jedoch nachher wieder einem Zuwachs weicht.

Man kann auf einige Faktoren hinweisen, welche einen beschleunigenden Einfluß auf das Wachstum der Bäume an der Aufschlagstelle des Tunguskischen Meteoriten hatten. Hierzu gehören Lichtung des Baumbestands, Aschedüngung nach dem Brand, Verbesserung im Gebiet des ewigen Frostbodens. Einige Fachleute auf dem Gebiet der Botanik sind jedoch der Meinung, daß diese Faktoren ungenügend seien, eine so starke Wachstumsvergrößerung zu erklären.

Das Suchen nach Meteoritenkratern und nach Zerstörungen der Erdoberfläche. Der Expedition ist es nicht gelungen, konkretes Material zu gewinnen, wonach den Gerüchten zufolge, die unter den Einwohnern verbreitet sind, Gruben, ausgetrocknete Flüsse, Erdstürze und dergleichen mehr vorhanden sein sollten, anscheinend als Folge des Meteoritenfalles. Wann immer es gelungen war, in jedem einzelnen Fall bis zu seinem Ursprung heranzugehen, zeigte es sich, daß keine reale Grundlage für eine solche Annahme besteht.

Eine der interessantesten Bildungen, welche die Expedition beobachtet hat, ist ein See von ungefähr 100 m Länge im Oberlauf des Flusses Makirta. Die Besichtigung des Sees führte zu dem Schluß, daß der See durch den Umbruch von Bäumen entstanden ist, wodurch im Jahre 1908 ein ziemlich fester Staudamm gebildet worden war. Am linken Ufer des Flusses Tschawidakon wurde eine Gruppe von trichterförmigen Vertiefungen mit einem Durchmesser von 50 m und einer Tiefe von 7 m untersucht. Es wurde klargestellt, daß diese Trichter zweifelsohne aus der Karstzeit stammen und aus einer Gipsschicht gebildet sind. Im versumpften Tal des Flusses Mamonnaja wurden einige interessante Depressionen festgestellt — Seebildungen von 20 bis 25 m im Durchschnitt. Unserer Meinung nach besitzen diese Seen thermokarstischen Charakter und sind an Stellen mäßiger Störungen des Torfes entstanden, welche die Schicht des ewigen Frostbodens bedeckt hatten.

Der Südsumpf, wo das Zentrum der radial umgebrochenen Bäume liegt, wurde von den Expeditionsteilnehmern ziemlich genau untersucht. Der Südsumpf stellt einen Talkessel mit einem Durchmesser von 2 bis 3 km auf einem nicht hohen wasserscheidenden Gebirgskamm dar. Seine Oberfläche wird von gewaltigen Torfschichten gebildet, welche von zwerghaften Pflanzen bedeckt sind, und fast überall herrscht Trockenheit. Die Inseln werden im wesentlichen aus hügeligen Torfmassiven gebildet. Gegenwärtig ist der Sumpf im Sommer überall gangbar, mit Ausnahme einzelner Stellen in der Nähe offener Wassergruben. Über-

haupt stellt der Südsumpf ein für diese Gebiete Sibiriens typisches Torfmoor aus Moos dar (Abb. 5).

Die Expedition konnte keinerlei Spuren irgendeiner gewaltigen katastrophalen Einwirkung am Sumpf feststellen. Es fehlen am Ufer des Sumpfes irgendwelche Auswürfe von Gestein: es fehlen bedeutende Störungen des Torfes. An manchen Stellen wachsen Bäume, die ein Alter von mehr als 100 Jahren haben. Es gibt eine bedeutende Zahl wurzelfester toter Bäume.



Abb. 5. Luftbild des Südsumpfes.

Es wurde die Meinung ausgesprochen, daß der Südsumpf sich an der Stelle des Meteoritenkraters gebildet hatte. Für uns besteht kein Zweifel darin, daß die Möglichkeit des Vorhandenseins eines Kraters, der einen Durchmesser in der Größenordnung von Hunderten Metern gehabt und sich völlig bewahrt hätte in einem Zeitabschnitt von 50 Jahren, auszuschließen sei. Der Sumpf nimmt zwischen Kuppen eine natürliche Vertiefung ein, in welcher es keinen Abfluß gibt. Ein Vergleich alter und neuer aerophotographischer Aufnahmen zeigte, daß das Mikorelief des Südsumpfes sich überhaupt durch große Beständigkeit auszeichnet.

Die Schlußfolgerung, daß an der Aufschlagstelle des Tunguskischen Meteoriten ein Meteoritenkrater fehlt, der einer so gewaltigen Explosionswelle zu entsprechen hätte, bedeutet jedoch nicht, daß es in der Umgebung des Sumpfes keinerlei Trichter gäbe, ähnlich denen, welche sich an der Aufschlagstelle des Meteoriten von Sichote-Alin gebildet hatten. Unter den schwierigen Bedingungen der Unwegsamkeit in der Taiga konnte unsere Expedition derartige Trichter einfach nicht auffinden. Zu den gleichen Ergebnissen führt die Auswertung der Luftbilder des Gebiets, wo die Arbeiten der Expedition vor sich gegangen waren.

Eine Besonderheit, durch welche sich der Südsumpf einigermaßen auszeichnet, besteht in der bedeutenden Entwicklung des Thermokarsts. Unter den Bedingungen der Unstabilität des ewigen Frostbodens führt eine auch nur geringfügige Störung der Torfschichten, welche den gefrorenen Schlamm bedecken, zu einem schnellen Auftauen des Frostbodens. Als Folge hiervon bilden sich tellerförmige Depressionen runder Form, mit einem Durchmesser von 20, 30 und mehr Metern. Der Susslowsche Trichter, wo L. A. Kulik erfolglose Ausgrabungen und Bohrarbeiten vorgenommen hatte, stellt eine typische Bildung dieser Art dar.

Eine abschließende Beurteilung der Frage über die erdoberflächlichen Zerstörungen führt zum Schluß, daß der Tunguskische Meteorit keine kraterbildende Wirkung hatte. Sein Aufschlagen gehört zu einer besonderen Klasse von Meteoritenfällen. Es ist möglich, daß ein derartiges Niederfallen häufiger vorkommt als ein Fallen mit Kraterbildung, die Spuren davon verschwinden jedoch verhältnismäßig schnell von der Erdoberfläche.

Die Auswahl der Bodenproben und ihre Untersuchung gründeten sich auf der Voraussetzung, daß das Aufschlagen des Tunguskischen Meteoriten von einer starken Dispersion seines Stoffes begleitet war, wie immer auch der Prozeß seiner Zerstörung abgelaufen ist. Falls der Meteorit im wesentlichen aus Eisen bestanden hatte, so lassen sich die Teilchen unschwer auffinden, und ihr meteoritischer Ursprung läßt sich leicht feststellen. Das Auffinden eines eisernen Teilchens in der Probe vom Jahre 1953 aus dem Rayon Wanowara läßt die begründete Annahme zu, daß sich derartige Teilchen bis auf die Gegenwart bewahrt haben. Entsprechend dieser Annahme wurde die Ausarbeitung der Methode in der Auswahl der Bodenproben vorgenommen.

An ebener Stelle, wo ein Ab- oder Aufschwemmen ausgeschlossen war, wurde eine kleine Fläche von ungefähr 5 Quadratzentimetern gewählt. Von dieser Fläche wurde die Vegetationsschicht entfernt, und die Bodenschicht mit Komposterde in einer Dicke von 5—6 cm wurde als Probe verwendet. Oftmalige Beobachtungen zeigten, daß die Geschwindigkeit des Anwachsens des Bodens in diesem Rayon bedeutend weniger ist als 5 cm in 50 Jahren.

Während der Durchstreifungen des Gebiets wurden von den Expeditionsgruppen Bodenproben aus 80 Punkten entnommen, die ungefähr

Knotenpunkte eines Netzes bildeten mit einer Seitenlänge von 5 km und mit einer gewissen Verdichtung gegen das Zentrum hin. Eine Hälfte einer jeden Probe wurde ausgewaschen und im Feld analysiert, und die andere Hälfte wurde nach Moskau gebracht für eine genaue Laboratoriumsanalyse.

Die Bodenproben wurden mittels einer magnetischen Rinne oder Butara gewaschen (Abb. 6). Wir benutzten die starken geologischen Sotsnefschen Magneten. Das Waschen im Magnetfeld gewährleistet eine völlig genügende Extraktion der magnetischen Fraktion mit einer Korngröße von mehr als 0,1 mm. Kleinere Teilchen können hierbei verlorengehen. Das Auswaschen wurde bis zum Grauschlich durchgeführt, der eine noch bedeutende Menge von hellen Mineralien enthielt.

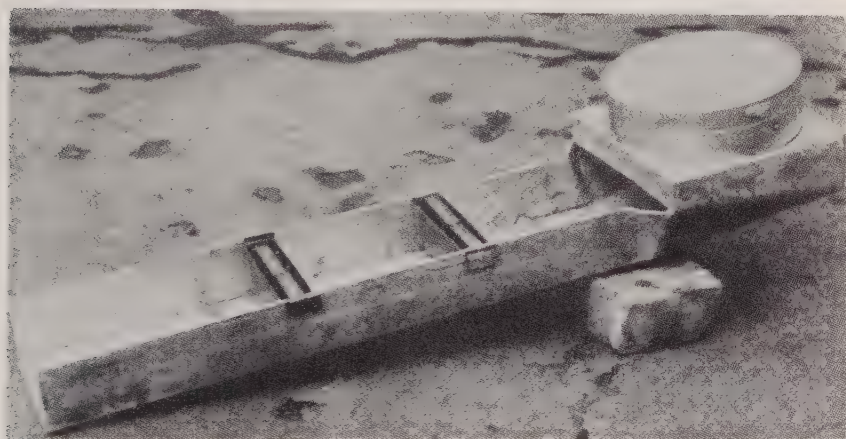


Abb. 6. Butara mit in der Vertiefung angebrachten Magneten

Der getrocknete Schlich wurde noch einmal durch einen Magneten angereichert und hernach der chemischen Analyse unterzogen (Abb. 7).

Der beim Kochen erhaltene salzsaure (HCl) Extrakt des Schliches (0,1 bis 1,0 g Gewichtsmenge) wurde visuell kolorimetriert mit Ammoniumrhodanid und Dimethylglyoxym. Hierbei wurde angestrebt, eine Gleichheit der Färbung zu erhalten mit den Eisen und Nickel enthaltenden Standardlösungen. Die Empfindlichkeit der Reaktion entsprach ungefähr 0,5 mg Fe oder Nickel in der ganzen Probe. Nachdem eine Reihe negativer Resultate erhalten worden war, was den Nickelgehalt anbetrifft, wurde eine zweite Methode angewendet. Aus dem Schlich wurde die stärkste magnetische Fraktion ausgeschieden und der Analyse wurden nur einzelne, mit Hilfe einer binokularen Lupe ausgewählte Eisenteilchen unterworfen. Hierbei wurde die Wägung durch die Bestimmung des absoluten Gehalts an Eisen im Teilchen ersetzt, während die eigentliche Bestimmung

nach einer ähnlichen Methodik ausgeführt wurde. Der auf diese Weise festgestellte Minimalgehalt an Nickel betrug 20—30 und mehr Gamma.

Die chemische Feldanalyse zeigte, daß die Schliche und sogar die Eisenteilchen entweder überhaupt keine Reaktion auf Nickel geben oder bloß Spuren von Nickel enthalten, welche nicht höher sind als 0,1 bis 0,2% (in bezug auf Eisen). Eine solche Zusammensetzung veranlaßt uns, einen meteoritischen Ursprung der Eisenteilchen abzulehnen und sie als Teilchen anzusehen, die von eisernen Instrumenten stammen.

In einer Reihe von Proben ohne eine bestimmte territoriale Abhängigkeit wurden außerordentlich kleine magnetitische (oder eiserne) Kugel-



Abb. 7. Feldlaboratorium. Der Expeditionsteilnehmer P. N. Palei führt eine chemische Analyse durch.

chen beobachtet (Abb. 8), ein bis vier Stücke pro Probe, deren chemische Zusammensetzung nicht untersucht wurde. Morphologisch sind sie den von E. L. Krinow beschriebenen Kugeln ähnlich (1) und können daher als Gebilde kosmischen Ursprungs angesehen werden, jedoch besteht kein Grund, sie mit dem Tunguskischen Meteoriten in Zusammenhang zu bringen.

Außer der Schlichmethode zur Aufsuchung der Meteoritteilchen verwendeten wir Stäbe mit magnetischen Endstücken. Es wurde jedoch auf diese Weise nicht ein einziges Eisenstückchen gefunden (8).

In einer der Hütten auf der Auffallstelle des Meteoriten fand die Expedition Bodenproben, die noch von L. A. Kulik in den dreißiger

Jahren gesammelt worden waren. Eiserne Teilchen meteoritischen Ursprungs wurden in diesen vorläufig nicht nachgewiesen. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß die im Meteoriten-Komitee befindlichen Proben durch fremden Meteoritenstoff verunreinigt waren.

Die zerstäubte Substanz des Tunguskischen Meteoriten, welche sich auf der Erde abgesetzt hatte, mußte sich in dem Schlamm der abflußlosen Seen gut bewahrt haben, wobei eine ziemlich genaue Zeitbestimmung möglich wäre. Zum Zwecke der Prüfung dieser Tatsache verschaffte sich die Expedition eine Kolonne aus Grundablagerungen aus dem abflußlosen kleinen See in der Marsche des Flusses Chuschma. Leider konnte

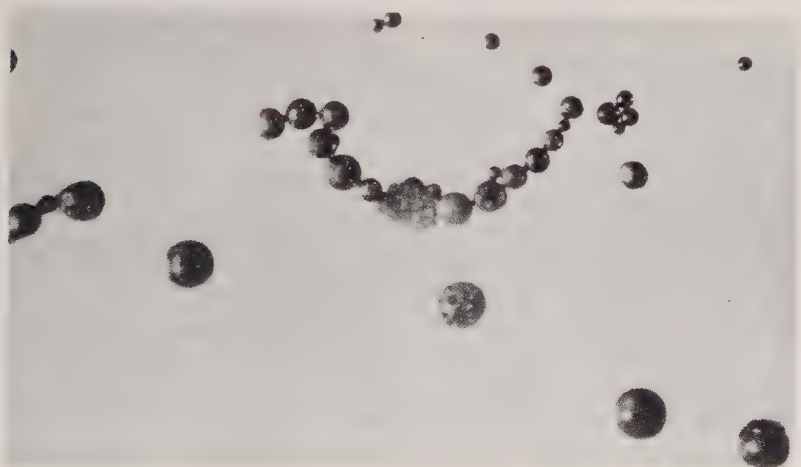


Abb. 8. Mikroskopische Kügelchen, welche in den Bodenproben entdeckt worden waren

infolge des Fehlens von entsprechenden Geräten und infolge Zeitmangels diese Arbeit nicht in größerem Umfang und gründlicher durchgeführt werden.

Das Aufsuchen von Substanzen aus dem Tunguskischen Meteoriten mit Hilfe jener Methodik, welcher sich die Expedition im Jahre 1958 bediente, führte mithin zu negativen Ergebnissen. Hieraus darf jedoch nicht der Schluß über ein Fehlen der Substanz gezogen werden. Erstens konnte der Meteorit ein steinerner gewesen sein, zweitens konnte der Stoff so feindispers gewesen sein, daß er mit unserer Methode nicht nachgewiesen werden kann, und drittens konnten die Eisen-Nickelteilchen sich vollständig oxydiert haben. Auch darf nicht von vornherein die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß der Meteorit irgendeine untypische Zusammensetzung gehabt hatte, daß er zum Beispiel aus Silikaten bestanden hatte oder aus Kohlenstoff oder Eis.

Die Duplikate aller Proben werden gegenwärtig im Meteoriten-Komitee einer detaillierten Untersuchung im Laboratorium unterzogen, die noch nicht beendet ist.

Im Jahre 1959 wurde die Auffallstelle des Tunguskischen Meteoriten vom Geologen B. I. V r o n s k y untersucht, der im Auftrag des Meteoriten-Komitees Bodenproben aus einigen interessanten Stellen entnahm, ferner Kolonnen aus Grundablagerungen aus drei Seen; außerdem führte er eine genauere Bestimmung der Ostgrenze der Zone der massenhaften Waldumwälzung durch. Auf der beigelegten Karte (Abb. 1) sind diese Befunde genau angegeben.

Die Tunguskische Meteoritenexpedition des Jahres 1958 vermochte ein bedeutendes wissenschaftliches Material zu sammeln, das Problem im ganzen bleibt jedoch noch in bedeutendem Grade ungelöst. Das vorhandene Material gestattet jedoch fernerhin Untersuchungen mit größerer Bestimmtheit durchzuführen (9).

Einer der Mechanismen, welche die außerordentlich verschiedenartigen und komplizierten Erscheinungen, die mit dem Niederfallen des Tunguskischen Meteoriten zusammenhängen, könnte der folgende sein.

Der Meteorit, der ein Gewicht in der Größenordnung von 10^4 Tonnen und einen Durchmesser in der Größenordnung von 100 m besaß, bestand aus einem leichten lockeren Material mit einem spezifischen Gewicht 1 g/cm^3 oder noch weniger. Ein derartiger Meteorit könnte zum Beispiel größtenteils aus Eis bestehen (ähnlich wie die Kerne der Kometen) oder aus irgendeinem anderen flockenartigen Stoff (wie bei einigen Sternschnuppen). Es ist klar, daß ein solcher Körper über eine große Flugfähigkeit und über eine geringe Festigkeit verfügen wird.

Der Meteorit näherte sich der Erdoberfläche auf einer sehr geneigten Trajektorie, wobei er infolge seiner großen Masse seine große kosmische Geschwindigkeit (weit mehr als 10 km/Sek.) bewahrt hatte bis in einer Höhe von einigen Kilometern. Während des Fluges verdampfte ein bedeutender Teil der Meteoritenmasse oder ging als Staub verloren. Der dispergierte Stoff rief eine Verdunkelung der Atmosphäre hervor und jene Lichterscheinungen, welche im Jahre 1908 beobachtet worden waren. Eine bedeutende Rolle dürfte hierbei die Ionisation gespielt haben, welche durch den Feuerball hervorgerufen worden war.

In den tieferen und dichteren Schichten der Atmosphäre entstand rings um den Meteoriten, der sich mit Überschallgeschwindigkeit bewegt hatte, eine ballistische Stoßwelle. Sie mußte die Form eines Zylinders gehabt haben, mit abgerundetem vorderen Ende. In diesem Fall berührt die Wellenfront die Erdoberfläche in einem Punkt, im Epizentrum. Im Verlauf der weiteren Bewegung wird die Welle von der Erdoberfläche reflektiert und die entstandene Kopfwelle expandiert radial nach allen Seiten, was einen radialen Umbruch des Waldes zur Folge hatte. Hierbei

kann man leicht erklären die Bildung der epizentralen Neutralzone und die Zonen der starken und schwachen Beschädigungen.

Schätzungsweise Berechnungen ergeben, daß bei den oben angegebenen Parametern des Meteoriten der Frontaldruck der Stoßluftwelle ungefähr $0,15 \text{ kg/cm}^2$ erreicht in einem Abstand von 30 km vom Epizentrum; hiermit werden zur Genüge erklärt die beobachteten Waldbeschädigungen, sowie auch die seismischen Wellen und die Luftwellen und die hierbei aufgetretenen mächtigen Schallerscheinungen.

Das dargestellte Modell gestattet auch die Ursachen des Brandes zu erklären. Falls der Bolid die Ausmaße von 100 m gehabt hätte und seine Oberflächentemperatur ungefähr 5000° betragen hätte, so würde seine Strahlung leicht brennbares Material in Brand gesteckt haben, wodurch ein Waldbrand entstanden wäre, der sich hierauf auf natürliche Weise verbreitet hätte.

Wie leicht zu bemerken ist, ist es von wesentlicher Bedeutung, für die Vollendung des oben beschriebenen Bildes des Meteoritenfalles anzunehmen, daß der Meteorit seine große Masse und Kompaktheit bis zu geringen Höhen bewahrt hatte, wobei er jedoch nicht als ein ganzer Körper mit der Erde in Berührung getreten ist. Dieser Widerspruch kann nur durch eine schnelle Desintegration des Meteoriten erklärt werden. Man kann gegenwärtig als gesichert annehmen, daß fast alle Meteoriten (sogar feste, eiserne Meteorite) in Bruchstücke zerfallen und in Form eines Regens auf die Erde fallen.

Die Zerstörung des Meteoritenkörpers erfolgte als Resultat des gewaltigen Luftdruckes auf seine Frontalfläche und die Zerstörung wurde durch seine schütterte Struktur erleichtert. Der Meteorit verwandelte sich in einen Schwarm von Splittern, deren Bewegung auf auseinanderlaufenden Bahnen verlief (unter geringen Winkeln). Dieser Prozeß führte zu einem starken Anwachsen der Intensität und zu einem ebenso schnellen Absinken der ballistischen Welle, welche gewissermaßen als Basis der Welle der zentralen Explosion diente, wodurch der radiale Verlauf der Waldbeschädigung noch verstärkt wurde.

Die bei der Zerstückelung des Meteoriten entstandenen Splitter verloren schnell ihre kosmische und Überschallgeschwindigkeit und fielen auf die Erde ohne Explosionserscheinungen, wobei nur geringfügige Zerstörungen hervorgerufen wurden. Die Streuungsellipse hat man hierbei ziemlich weit vom Epizentrum zu suchen in der Verlängerung der Trajektorie gegen Norden hin. Wenn man es nicht mit einem eisernen Meteoriten zu tun hat, so ist das Aufsuchen des Meteoritenstoffes in schwer zugänglicher Gegend ein sehr schwieriges Problem.

Diese Hypothese könnte unserer Meinung nach als Leitgedanke dienen bei der Organisation weiterer Arbeiten zur Erforschung des Tunguskischen Meteoriten.

Literatur

1. E. L. Krinow, Der Tungusker Meteorit. Über den Mechanismus der Zerstörung von Meteorkörpern in der Atmosphäre und über ihre primären Formen. *Chemie der Erde* **19** (1958), N. 3.
2. В. Г. Фесенков. Помутнение атмосферы, произведенное падением Тунгусского метеорита. *Метеоритика*, VI, 1949.
3. И. С. Астапович. Новые материалы по полету большого метеорита 30 июня 1908 г. *Астроном. журн.*, X, вып. 4, 1933.
4. Е. Л. Крinov. Тунгусский метеорит. Москва, 1949.
5. F. J. W. Whipple, The Great Siberian Meteor and the Waves, seismic and aerial, which it produced. *The Quarterly Journal of the Roy. Met. Soc.*, vol. LVI, No. 236 (1930).
6. E. L. Krinow, Neue Untersuchungen über den Tunguska-Meteor. *Universum* **14** (1959), N. 17—18.
7. К. П. Флоренский. Некоторые впечатления о современном состоянии района падения Тунгусского метеорита. *Метеоритика*, XII, 1955.
8. А. А. Явнель. О составе Тунгусского метеорита. *Геохимия*, № 6, 1957.
9. К. П. Флоренский, Ю. М. Емельянов, И. Т. Зоткин, О. А. Кирова, Б. И. Вронский. Предварительные результаты Тунгусской метеоритной экспедиции 1958 г. *Метеоритика*, XIX, 1960.

Moskau, Dezember 1959.

Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Die meteoritischen Krater Kaalijärv auf der Insel Saarema, Estnische SSR

Von **E. L. Krinow**, Moskau

Mit 14 Abbildungen im Text

Nordöstlich von der Stadt Kingisepp (früher Kuressaare), in einer Entfernung von 20 km, befindet sich eine bemerkenswerte Gruppe meteoritischer Krater, die Krater von Kaalijärv (Abb. 1) (1).

Diese Krater zogen die Aufmerksamkeit der Gelehrten erstmalig schon im ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts auf sich. Seit jener Zeit haben die Forscher mehrmals versucht, die Natur dieser Krater zu enträtseln und die Bedingungen ihrer Bildung zu erklären. Jedoch erst nach Ablauf eines Jahrhunderts, im Jahre 1927, befaßte sich der Bergbauingenieur I. A. Reinwald¹⁾ mit dem Studium der Krater und sprach die richtige Vermutung aus über ihren meteoritischen Ursprung²⁾.



Abb. 1. Schematische Landkarte eines Teils der Estnischen SSR mit der Insel Saarema.

¹⁾ J. Reinwald mit A. Luha, Sitz.ber. Naturf. Ges. Univ. Tarttu 35, 30 (1928).

²⁾ Zur gleichen Ansicht kamen Meyer und Wegener, in: Kraus, Meyer und Wegener, Gerl. Beitr. z. Geophys. 20, 428 (1928).

Die Gruppe besteht aus sieben Kratern, die sich auf Ackerfeldern befinden und eine Fläche von ungefähr $0,75 \text{ km}^2$ einnehmen (Abb. 2). Der größte unter ihnen besitzt eine in der Ebene gut ausgebildete runde Form (Abb. 3). Sein Durchmesser beträgt 110 m, der den Krater umgebende Wall erreicht eine Höhe von 6 bis 7 m über dem Niveau des umgebenden Geländes. Der Krater ist mit Wasser gefüllt und stellt einen malerischen Teich dar mit einer Tiefe von ungefähr 16 m von der Wallkrone aus. Der Boden des Kraters befindet sich also um 9 bis 10 m tiefer als die äußere Oberfläche. Auf dem Wall des Kraters und rings um ihn wachsen hohe Bäume und Gesträuche (Abb. 4). Diese eigen-



Abb. 2. Die Kratergruppe Kaalijärvi, Luftbild. Die Ziffern bezeichnen die Nummern der Krater. (Nach I. A. Reinwald.)

artige Bildung aus Park und Teich stellt gewissermaßen eine Oase dar in einer Wüste, welche von weitem gut zu sehen ist (Abb. 5).

Die übrigen sechs Krater sind im Gegensatz zum Hauptkrater trocken und besitzen die folgenden Ausmaße (nach I. A. Reinwald):

Krater	Nr. 1,	Durchmesser	35 m,	Tiefe	4,0 m;
„	Nr. 2,	„	35—53	„ „	3,5 „
„	Nr. 3,	„	32—33	„ „	3,5 „
„	Nr. 4,	„	20	„ „	3,5 „
„	Nr. 5,	„	12—15	„ „	0,9 „
„	Nr. 6,	„	25—26	„ „	0,65 „

Im Laufe vieler Jahrhunderte haben die Ortsbewohner bei der Umackerung der Felder allmählich die zerstreut umherliegenden Steine von

ihnen entfernt und in die Krater geworfen. Die Folge hiervon war, daß die Krater schließlich mit Steinen angefüllt wurden; außerdem sind sie mit Nußsträuchern bewachsen und sind daher ebenso wie der Hauptkrater aus der Ferne zu sehen (Abb. 6). Die Steine und Buschwerk bilden jetzt einen guten Schutz gegen verschiedene Faktoren der Verwitterung.

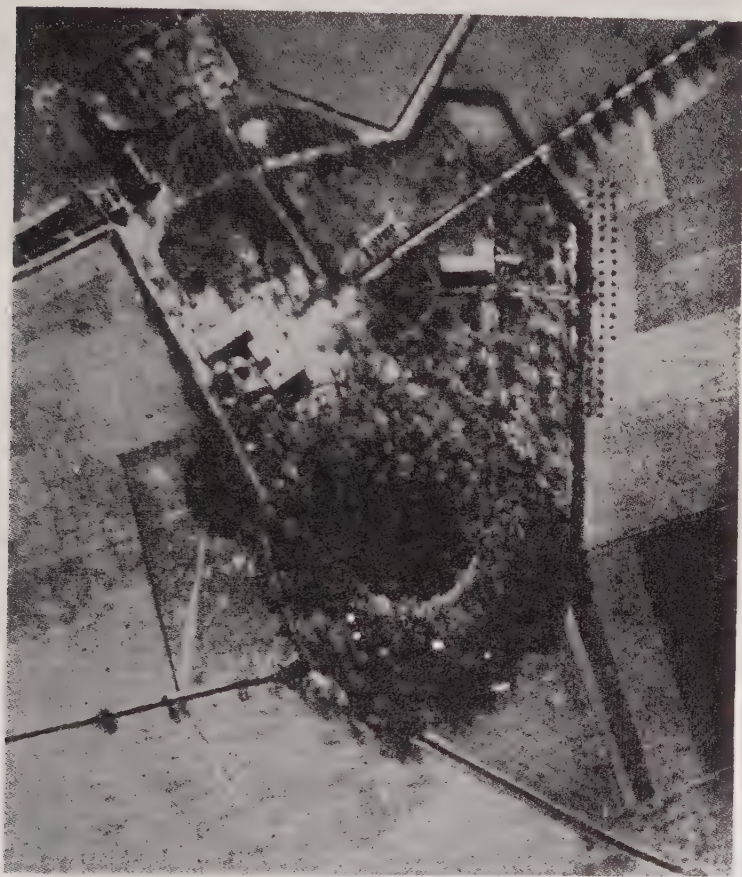


Abb. 3. Der Hauptkrater Kaalijärv. Luftbild.
(Nach I. A. Reinwald.)

Im Sommer 1959, im Auftrag des Komitees für Meteoriten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, unternahm der Autor zusammen mit der Petrographin L. G. Kwascha und dem Astronomen I. S. Sotkin eine Untersuchung der Krater.

Infolge der Trockenheit, die diesen Sommer kennzeichnete, war der Wasserspiegel im Hauptkrater bedeutend gesunken; das Wasser nahm bloß den zentralen Teil ein, es bedeckte nur den Boden des Kraters. Die



Abb. 4. Ein Teil des Hauptkraters Kaalijärv. Links auf dem Bild ist der zentrale Teil des Kraters, der mit Wasser bedeckt ist, zu sehen; rechts und in der Ferne sieht man die innere Neigung des Walles, die mit Bäumen und Buschwerk bewachsen ist.
(Photo von E. L. Krinow.)



Abb. 5. Der Park rings um den Hauptkrater in Fernansicht.
(Photo von E. L. Krinow.)

stark ausgeprägte tassenartige Form des Kraters war daher recht gut zu sehen. Diese eigenartige Form bildet eine der Hauptbesonderheiten des Kraters. Einen besonders starken Eindruck machten jedoch die aufgerichteten Dolomitschichten, die sich unter einem Winkel von ungefähr 60° emporheben und aus dem Kraterwall heraustreten (Abb. 7). Dies ist um so mehr bemerkenswert, weil der Dolomit in dieser Gegend sonst eine horizontale Schichtbildung aufweist. Es springt in die Augen, daß die Dolomitschichten vom Zentrum nach außen einfallen. Dies ist die zweite Hauptbesonderheit des Kraters. Und schließlich die dritte Besonderheit, welche in einem stark ausgeprägten Wall am Rande des Kraters besteht, der sich steil über das umgebende Gelände erhebt.



Abb. 6. Der kleinste Krater der Gruppe Kaalijärv Nr. 5, der mit Nußsträuchern bewachsen ist, Fernansicht. (Photo von E. L. Krinow.)

Die Hauptbesonderheit der kleinen Krater besteht darin, daß das Material, welches die Krater ausfüllt, kleinste Teilchen eines eisernen Meteoriten — meteoritischen Staub — enthält. Es genügt schon, einen Handmagneten in den Boden zu versenken und ihn durch die Bodenschicht zu ziehen, damit sich an seinen Enden Teilchen aus meteoritischem Staub anhäufen; manchmal findet man am Magneten auch kleine Bruchstücke von Meteoreisen. Eine andere Besonderheit dieser Krater besteht im völligen Fehlen eines Walles, auch gibt es keine aufgerichteten Dolomitschichten.

Andererseits ist es bis auf den heutigen Tag nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, meteoritischen Staub im Hauptkrater zu finden.



Abb. 7. Emporgehobene Dolomitschichten, die aus dem inneren Abhang des Walles des Hauptkraters Kaalijärv hervortreten. Neben dem Wall steht I. A. Reinwald. (Nach I. A. Reinwald.)

Zu seiner Zeit hatte I. A. Reinwald die Feststellung gemacht (2, 3), daß im Hauptkrater unter den aufgerichteten Dolomitschichten an den inneren Abhängen des Walles ein Gürtel von bis zu feinstem Staub zermahlenem Dolomit liegt; dieser Staub stellt das sogenannte steinige Mehl dar. In dieser Staubschicht wurden Stücke weichen Dolomits aufgefunden, welche der Einwirkung hoher Temperatur ausgesetzt waren.

In einem der kleinen Krater (Nr. 4) entdeckte Reinwald bei seiner teilweisen Ausräumung von aufgeschüttetem Material eine Vertiefung im Dolomit mit einem Durchmesser von ungefähr 0,5 m. Diese Vertiefung befand sich in der tiefsten Terrasse des stufenförmigen Bodens des Kraters.

Im Jahre 1929 setzte Reinwald die Untersuchung der Krater fort. Die von ihm durchgeführte Diamantbohrung im Hauptkrater zeigte, daß

der Dolomit bis zu einer Tiefe von 4 bis 5 m völlig oder teilweise zerstückelt und gebrannt ist. Unterhalb dieses Niveaus liegt normales Gebirgsenstein.

Im Jahre 1937 führte Reinwald von neuem Untersuchungen der Krater durch. Dieses Mal wurden die Krater Nr. 2 und Nr. 3 teilweise ausgegraben. Die Ausgrabung des ersten Kraters, welche bis zu einer Tiefe von 2 m durchgeführt worden war, zeigte, daß sich von oben im Krater eine Schicht lockeren Bodens von 10 bis 15 cm Dicke gebildet



Abb. 8. Bruchstücke des eisernen Meteoriten, die von I. A. Reinwald in den meteoritischen Kratern gesammelt worden waren. (Nach I. A. Reinwald)

hatte. Unter dieser Schicht liegt eine kompakte braune Mischung, welche hauptsächlich aus Bruchstücken von Dolomit besteht, sowie aus steinigem Mehl und aus lehmig-sandigen Gletscherablagerungen. Das ganze Material, das den Krater ausfüllte, hatte keinerlei Störung erfahren von dem Moment an, als sich der Krater gebildet hatte. In einer Tiefe von 1 m wurde in dem den Krater ausfüllenden Material das Bruchstück eines Meteoreisens gefunden, das ein Gewicht von 24 g besaß und von oben mit einer dicken Rostschicht bedeckt war. Derartige Bruchstücke fanden sich auch weiterhin vor, je mehr die Ausgrabung sich vertiefte. Im ganzen wurden in 80 m³ des Materiales, das bei der teilweisen Ausräumung des Kraters gewonnen worden war, 28 meteoritische Bruchstücke gefunden mit einem Gesamtgewicht von 102,4 g; das Gewicht der einzelnen Bruchstücke schwankte in den Grenzen von 0,1 bis 24 g (Abb. 8).

In einem anderen ebenfalls teilweise ausgegrabenen Krater (Nr. 5) wurden zwei meteoritische Bruchstücke entdeckt, mit einem Gewicht von 4,8 und 3,4 g, welche ebenfalls von oben mit einer dicken Rostschicht bedeckt waren. Bei einer wiederholten Ausräumung des gleichen Kraters im Jahre 1938 fand Reinwald in ihm noch ein Meteoriten-Bruchstück mit einem Gewicht von 9,1 g.

Die chemische Analyse der gesammelten Bruchstücke des Meteoriten ergab einen Gehalt an Nickel bis zu 8,3%. Eine solche Nickelmenge ist charakteristisch für den häufigsten Typus der Meteoreisen, der Oktadedrite mit mittleren Lamellen (0m).

Durch das Auffinden von Meteoritenbruchstücken in den Kratern hatte Reinwald endgültig den Nachweis ihres meteoritischen Ursprungs erbracht. Im Jahre 1941 ist Reinwald gestorben, als die Untersuchungen der kaalijärvschen Krater noch nicht zu Ende geführt worden waren.

Gegenwärtig wird das Studium der Krater von dem jungen estnischen Geologen A. O. Aloe unter der Leitung des Akademikers der Estnischen Akademie der Wissenschaften K. K. Orwiku fortgeführt. Im Jahre 1955 wurde von diesen Forschern eine teilweise Ausgrabung des Kraters Nr. 5 vorgenommen (4). Die Ausgrabungen zeigten, daß der Krater in der Dicke der Grundmoräne angelegt ist (in einem Ausmaß von nicht weniger als 1,2 m) und in den tiefer gelegenen Dolomitschichten. Im nördlichen Teil des Kraters liegt die Oberfläche des Dolomits in einer Tiefe von 1,2 m. Er zeigt das Aussehen von Stufen an dem inneren Hang des Kraters (Abb. 9). Diese Stufen wurden durch mechanische Zerstückelung des Dolomits durch den aufschlagenden Meteorit gebildet. Der Boden des Kraters befindet sich im Dolomit. In einem Abstand von 3 m vom westlichen Rand des Kraters wurde eine trichterförmige Grube entdeckt mit einer Tiefe von 22 cm, mit einem Durchmesser in der Meridianrichtung von 60 cm und mit einer Breite von 52 cm (Abb. 10). Das Studium dieser Vertiefung führte Aloe zu dem Schluß, daß sie durch den Aufstoß des Meteoriten gebildet worden war. Eine analoge Ver-

tiefung, wie oben angeführt wurde, ist von Reinwald im Krater Nr. 4 entdeckt worden, welche Reinwald ebenso als eine durch das Aufprallen des Meteoriten mechanisch hervorgerufene Bildung erklärt hatte.

In dem den Krater Nr. 5 ausfüllenden Material vermochte Aaloe mit Hilfe eines Handmagneten 450 g eiserne Meteoritenbruchstücke zu sammeln, deren jeder einen Durchmesser von mehr als 1 mm hatte. Außerdem entdeckte und sammelte er auch meteorischen Staub. Der überwiegende Teil der gefundenen Meteoritenbruchstücke besitzt einen



Abb. 9. Stufenartiger innerer Hang des kleinsten Kraters Nr. 5, der von aufgeschüttetem Material befreit worden war. Es sind die horizontal gelegenen Dolomitschichten zu sehen, welche beim Stoß von Meteoriten abgespalten wurden.

Durchmesser von weniger als 5 mm. Nur 51 Bruchstücke haben ein Gewicht von mehr als 1 g und sechs Bruchstücke besitzen ein Gewicht von mehr als 5 g. Das größte Bruchstück wog 8,62 g. Die Bruchstücke besaßen eine irreguläre Form und wiesen häufig spitze Ränder auf. Sie waren stark verwittert, mit einer Rostrinde bedeckt, oft von Spalten durchsetzt und leicht zerbrechbar.

Außerdem entdeckte Aaloe erstmalig magnetische Kügelchen mit einem Durchmesser von 0,15 bis 6,4 mm. Nach der Meinung von Aaloe stellt ein Teil dieser Kügelchen möglicherweise Teilchen dar aus der Staubschur des Meteoriten, das heißt aus dem Meteorstaub.

Schließlich wurden in dem den Krater ausfüllenden Material viele Bruchstücke und sogar ganze Schalen von Erdmollusken gefunden. Aaloe und der Paläontologe L. Sarna stellten fest, daß die Artzusammensetzung dieser Mollusken charakteristisch ist für feuchtes Strandgebiet. Auf Grund dieser Feststellung wurde von ihnen der Schluß gezogen, daß die Gruppe der kaalijärvschen Krater sich gebildet hatte, bald nachdem das litorinische Meer aus der Umgebung von Kaali zurückwich, d. h. ungefähr vor 4000 bis 5000 Jahren.



Abb. 10. Vertiefung am Boden des Kraters Nr. 5. (Photo von E. L. Krinow.)

Gleichzeitig mit der Ausgrabung des Kraters Nr. 5 wurden von E. P o b u l magnetometrische Messungen am Krater Nr. 3 vorgenommen. Die Messungen wurden in einzelnen Richtungen in einem Netz mit den Seitenlängen 1×1 m mit Hilfe zweier Variometer durchgeführt. Die Messungen ergaben, daß im Gebiet des Kraters schwache und streng lokalisierte isometrische, stellenweise auch ziemlich ausgedehnte Mikroanomalien existieren. Auf Grund seiner magnetischen Messungen kam P o b u l zu dem Schluß, daß es im Krater keine großen Mengen von meteoritischem Eisen gäbe und daß die von ihm entdeckten magnetischen Anomalien durch kleine, untief gelegene Störer hervorgerufen seien. Die Messungen des magnetischen Einflusses der meteoritischen, im Krater Nr. 5 gesammelten Bruchstücke führten P o b u l zu dem Schluß, daß

derartige kleine meteoritische Bruchstücke (ein jedes mit dem Gewicht von nicht weniger als 20 g) jene magnetischen Anomalien hervorrufen können, welche im Krater Nr. 3 festgestellt worden waren.

Es soll bemerkt werden, daß im Hauptkrater vorläufig weder meteoritische Bruchstücke, noch meteoritischer Staub, noch Stücke von geschmolzenem anstehendem Gestein, die für durch Explosion entstandenen meteoritischen Krater so charakteristischen Impaktite, entdeckt worden sind.

Das Studium der Bedingungen des Auffallens vieler Meteoriten (1), darunter auch des so bemerkenswerten Meteoreisenregens von Sichote-Alin, der am 12. Februar 1947 im fernen Osten niedergefallen war (5), zeigte, daß bei der mit kosmischer Geschwindigkeit erfolgenden Bewegung der Meteorkörper in der Erdatmosphäre die Meteore in der Regel in Stücke zerfallen, unabhängig von ihrer Zusammensetzung und ihren Ausmaßen (8). Die Zerstückelung wird durch den außerordentlichen starken Atmosphärendruck auf die frontale Oberfläche des Meteorkörpers hervorgerufen infolge seiner gewaltigen Geschwindigkeit, welche 11 km in der Sekunde übersteigt. Dieser Druck erreicht in einer Höhe von 15 km über der Erdoberfläche 100 kg/cm^2 . Die Zerstückelung wird auch in bedeutendem Maße durch die unregelmäßige Form des Meteorkörpers hervorgerufen. Der letztere Umstand hat eine ungleichmäßige Verteilung des Drucks auf der Oberfläche des Meteorkörpers zur Folge und zugleich eine ununterbrochene Veränderung des Druckes, die manchmal ganz bedeutend sein kann, d. h. eine Veränderung des Regimes der Einwirkung der Atmosphäre infolge von Drehungen des Meteorkörpers. Die Zerstückelung des Meteorkörpers geht so weit, daß auf die Erdoberfläche die sogenannten meteoritischen Regen niederfallen, wobei nachher Meteorite, individuelle Exemplare in einer Menge von vielen Zehnern, Hunderten und sogar Tausenden gesammelt werden können. Die meteoritischen Regen zerstreuen sich auf einer Fläche, die eine grob elliptische Form besitzt und daher Streuungsellipse genannt wird. Die individuellen Exemplare des meteoritischen Regens verteilen sich in der Streuungsellipse gewöhnlich in einer gesetzmäßigen Ordnung, und zwar folgendermaßen: im Kopfteil der Ellipse, im Vorderteil in bezug auf die Richtung der Bewegung des Meteorkörpers, fallen die größten Exemplare nieder, während im entgegengesetzten Teil die kleinsten Exemplare niederfallen. Exemplare, deren Ausmaße dazwischen liegen, fallen im Mittelteil der Ellipse nieder.

Andererseits wurde festgestellt, daß infolge der Bremsung in der Atmosphäre der Rest des Meteorenkörpers oder seine Bruchstücke auf einer gewissen Höhe über der Erdoberfläche, im Durchschnitt ungefähr 12 km, ihre kosmische Geschwindigkeit praktisch völlig verlieren. Dieser Teil der atmosphärischen Bahn der Bruchstücke des Meteorkörpers wird das Gebiet der Verzögerung genannt. Nach Durchgang durch das Gebiet der Verzögerung fallen die Bruchstücke auf die Erdoberfläche

wie auf gewöhnliche Weise geworfene Steine, entsprechend dem Gesetz der Erdanziehung. In außergewöhnlichen Fällen jedoch, nämlich wenn der Meteorkörper über eine gewaltige Anfangsmasse verfügt, welche über 10 000 und 100 000 Tonnen erreichen kann, liegt das Verzögerungsgebiet theoretisch tiefer als die Erdoberfläche. Mit anderen Worten, der Rest des Meteorkörpers, welcher durch die Gesamtschicht der Erdatmosphäre gefallen ist, fällt auf die Erdoberfläche mit noch kosmischer Geschwindigkeit auf. Diese Geschwindigkeit kann sich als genügend erweisen, damit bei dem Aufprall am Erdboden eine bedeutende Menge von Wärme frei wird und ein Teil des Meteoritenstoffes sich in heißes komprimiertes Gas verwandelt. Als Folge hiervon kommt es zu einer Explosion des Meteoriten und des Erdbodens auf der Auffallstelle des Meteoriten.

Die sowjetischen Gelehrten Prof. K. P. Stanjukowitsch und Prof. W. W. Fedinsky stellten fest (9, 10), daß bei einer Fallgeschwindigkeit des Meteoriten an der Erdoberfläche, die 100 m/sec nicht übersteigt, an der Aufschlagstelle in weichem Boden eine gewöhnliche Vertiefung oder Grube entsteht, welche ihren Ausmaßen nach mit den Ausmaßen des Meteoriten zu vergleichen ist. Bei einem Auffallen jedoch mit eben dieser Geschwindigkeit auf hartem, steinigem Grund muß es zu einer Zerstückelung kommen, sowohl des Meteoriten wie des Bodens. Eine Zerstückelung des Meteoriten geht auch vor sich bei Auffallen auf weichem Boden, wenn die Stoßgeschwindigkeit 100 m/sec übersteigt und 500 m/sec erreicht. In diesem Fall fliegen die Bruchstücke des Meteoriten und des Bodens in alle Richtungen. Als Folge hiervon entsteht auf der Stoßstelle ein Trichter, der seinen Ausmaßen nach die Größe des Meteoriten übertrifft und zwar um so mehr, je größer die Geschwindigkeit beim Aufschlag war. Bei einer Geschwindigkeit von mehr als 500 m/sec wächst das Volumen des Trichters stark mit der Vergrößerung der Aufschlaggeschwindigkeit, jedoch verändert sich hierbei nicht der qualitative Mechanismus der Trichterbildung. Jedoch bei einer Aufschlaggeschwindigkeit von über 3 bis 4 km/sec entsteht ein völlig verändertes Bild: von der Stoßstelle verbreitet sich wie aus dem Zentrum einer Explosion eine mächtige Stoßwelle, welche sowohl den Meteoriten sowie die anliegenden Bodenteile zerstört. Bei einer solchen Geschwindigkeit erwirbt der feste Körper die Eigenschaften eines komprimierten Gases infolge der verhältnismäßig geringen Kraft der molekularen Adhäsion im Vergleich zur Energie der Stoßwelle. Die sich augenblicklich entwickelnden großen Mengen verdichteten Gases streben nach Expansion, wodurch es zur Explosion des Meteoriten kommt und zur Bildung eines meteoritischen Kraters im Boden auf der Explosionsstelle.

Bei einer Aufschlaggeschwindigkeit, die ungefähr 5 km/sec gleich ist, ist die Wirkung der gesamten zerstörten Masse des Meteoriten und des Bodens in der Explosionszone äquivalent der Wirkung einer ebensolchen Masse von Explosivstoff. Bei einer Aufschlaggeschwindigkeit jedoch von 60 km/sec hat die Explosionswirkung der Masse des Meteoriten und des

anliegenden Bodens eine tausendfach größere Wirkung, als es der gleichen Masse von Explosivmaterial entsprechen würde.

Aus dem Gesagten ist es klar, daß es beim Fallen großer Meteoriten zur Bildung zweier Haupttypen von Kratern kommt: Stoßtypen, infolge mechanischer Zerstörung des Bodens beim Aufschlagen großer Meteoriten, und Explosionstypen, als eine Folge der Explosion beim Fallen gigantischer Meteoriten. Die Krater des ersten Typus werden gewöhnlich Trichter genannt.

Eine charakteristische Besonderheit der Stoßkrater oder Trichter besteht darin, daß sich in ihnen zahlreiche Bruchstücke des Meteoriten vorfinden. Sie bepflastern zusammen mit den Bruchstücken des anstehenden Gesteins und des aufgelockerten Bodens die inneren Abhänge der Trichter. Außerdem sind die Ausmaße der Stoßkratertrichter nicht mehr als einige Zehner Meter. Die Explosionskrater, sogar die kleinsten von ihnen, haben aber einen Durchmesser, der kaum kleiner ist als einige Hunderte Meter.

Ein klassisches Beispiel für Stoßkratertrichter stellen die Trichter dar, welche von den größten individuellen Exemplaren des Sichote-Alinischen Meteoritenregens gebildet wurden (5—7). Bekanntlich wurden in der Streuungsellipse dieses Meteoritenregens 122 Trichter aufgefunden, wobei kleinere Vertiefungen nicht gezählt werden. In dieser angegebenen Menge haben 17 Trichter einen Durchmesser von 10 bis 26,5 m. Das Studium dieser Trichter zeigte, daß nicht in einem von ihnen irgendwelche Spuren einer Explosion zu bemerken waren, zum Beispiel das Hervortreten von Schichten des tieferliegenden anstehenden Gesteins an den Rändern der Trichter, die Schmelzung einzelner Bruchstücke, Anbrennung von Bruchstücken des anstehenden Gesteins und dergleichen mehr. Man fand im Gegenteil, daß die Wälle der Trichter aus aufgeschüttetem Material gebildet waren, das heißt aus Bruchstücken des anstehenden Gesteins und aus aufgelockertem Material des Bodens. Zugleich wurde in allen diesen Trichtern an ihren inneren Abhängen Schichten aus meteoritischen Bruchstücken aufgefunden, die mit Bruchstücken des Felsgesteins und aufgelockertem Bodenmaterial vermengt waren (Abb. 11). Außerdem fand man in dem die Trichter ausfüllenden, aufgeschütteten

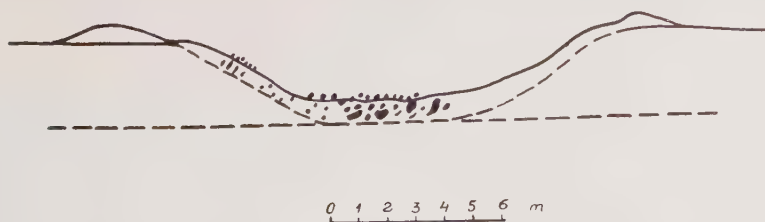


Abb. 11. Schematische Zeichnung des Profils eines großen Trichters des Sichote-Alinischen Meteoreisenregens. (Nach E. L. Krinow und S. S. Fonton.)

Material mit Hilfe eines Handmagneten Teilchen von Meteorstaub. Die morphologischen Eigenschaften der größten Trichter des Sichote-Alinischen Meteoritenregens erweisen sich also als ähnlich den morphologischen Eigenschaften, die an den kleinen Kratern der kaalijärvschen Gruppe festgestellt worden waren.

Eine Stoßbildung besitzt offenbar auch der bekannte Meteoritenkrater Brenham (Havyland), der sich im Staate Kansas in den USA befindet. Der Durchmesser dieses Kraters beträgt ungefähr 17 m. Vor der Ausgrabung stellte dieser Krater eine kaum merkliche Vertiefung dar. H. H. N i n i n g e r, der die Ausgrabung des Kraters vorgenommen hatte, entdeckte in einer Schicht bis zu 2 m Tiefe zahlreiche Bruchstücke eines Pallassits (Abb. 12). Die Bruchstücke waren mit Erdboden ver-

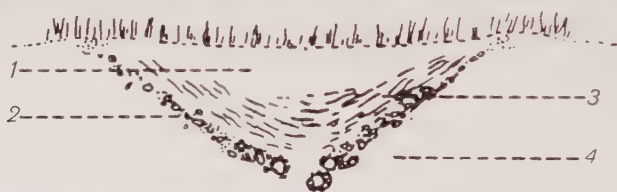


Abb. 12. Schematische Zeichnung des Profils des meteoritischen Kraters Brenham. (Nach H. H. N i n i n g e r.).

schüttet, welcher reichlich von Rost durchsetzt war. Das größte Bruchstück wog 39 kg; viele Bruchstücke jedoch waren schon völlig oxydiert und hatten sich in Rost umgewandelt (11).

Gegenwärtig sind mehr als zehn mit völliger Sicherheit festgestellte Meteoritenkrater bekannt, die sich an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche befinden. Fast in allen Fällen sind nicht einzelne Krater aufgefunden worden, sondern eine Gruppe von Kratern, in der gewöhnlich ein oder zwei Krater vorkommen, die sich durch ihre großen Ausmaße von den übrigen unterscheiden. Das Vorhandensein von Kratergruppen spricht dafür, daß auch große, manchmal sogar gigantische meteorische Körper in der Atmosphäre eine Zerstückelung erfahren und als Meteoritenregen niederfallen. Zugleich aber weist das Vorhandensein von Kratern in jeder Gruppe, die ihren Ausmaßen nach zu großen Kratern gehören, darauf hin, daß sie Explosionskrater sind, während alle übrigen Stoßkrater darstellen.

Betrachten wir nun auf der geographischen Karte die Lage der kaalijärvschen Krater (Abb. 13). Wie man sieht, befindet sich der Hauptkrater auf dem nordnordwestlichen Teil des Gebiets, und südsüdöstlich von ihm befinden sich alle übrigen kleinen Krater. Eine solche Anordnung der Krater erlaubt den Schluß zu ziehen, daß der Meteorkörper sich in der Richtung von Südsüdost nach Nordnordwest bewegt hatte. Infolge des Atmosphärendrucks unterlag der Körper einer Zerstückelung in Einzelteile. Eines der Bruchstücke erwies sich als derartig groß, daß

es die Erdoberfläche mit restlicher kosmischer Geschwindigkeit erreicht hatte. Bei dem Aufprallen dieses Bruchstückes am Erdboden erfolgte eine Explosion und es entstand daher ein Meteoritenkrater. Der Hauptkrater stellt also einen derartigen Krater dar. Die Spuren der explosiven Bildung dieses Kraters sind in Form der erhobenen, radial zum Zentrum des Kraters verlaufenden Dolomitschichten zu sehen, wie auch in Form von Brennsuren an den dolomitischen Bruchstücken. Alle übrigen

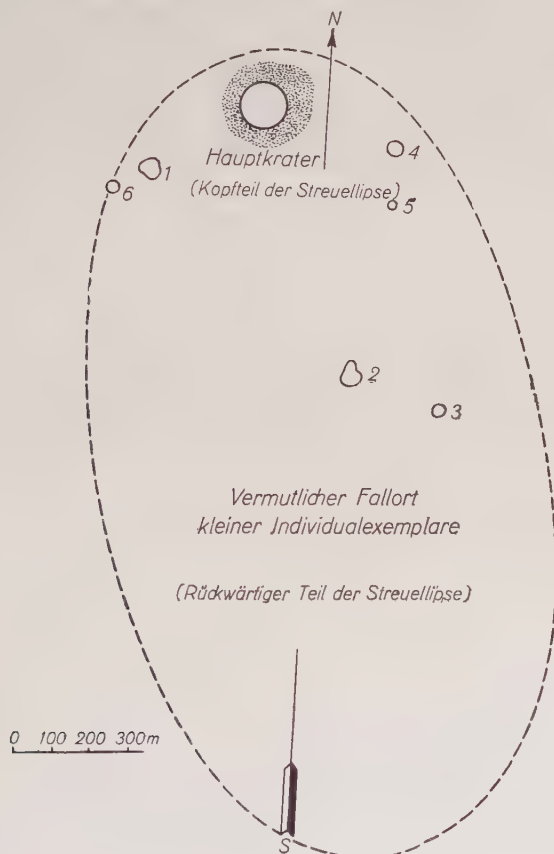


Abb. 13. Karte der Lage der meteoritischen Krater Kaalijärv.

Bruchstücke des Meteorkörpers besaßen offenbar eine verhältnismäßig geringe Masse und verloren daher ihre kosmische Geschwindigkeit in einer bestimmten Höhe über der Erdoberfläche. Nachher fielen sie auf die Erde unter dem Einfluß der Erdanziehung. Als Folge hiervon bildeten sich an der Auffallstelle Stoßkrater oder genauer Trichter. Damit erklärt sich auch der bedeutende Unterschied in der Größe des Hauptkraters und den Größen aller übrigen Krater. Hierbei ist zu bemerken, daß die Ausmaße der einzelnen kleinen Krater sich verhältnismäßig wenig von-

einander unterscheiden. Es sind also alle kleinen Krater der kaalijärvschen Gruppe Stoßkrater, das heißt, sie stellen Trichter dar.

Eine völlige Analogie in der Lage der meteoritischen Krater der kaalijärvschen Gruppe, welche genau die Streuungsellipse der einzelnen meteoritischen Massen mit dem hervorstechenden Explosionskrater erkennen lassen, stellen die Krater einer anderen Gruppe dar, nämlich die Gruppe aus 13 Kratern, die den Namen Henbury trägt und sich in Australien befindet. Diese meteoritischen Krater wurden im Jahre 1931 entdeckt (12). Der Hauptkrater dieser Gruppe, welcher einen Durchmesser von 220 und 110 Meter besitzt (wahrscheinlich hat man es hier mit zwei dicht nebeneinanderliegenden Hauptkratern explosiven Ursprungs zu tun), befindet sich im nordöstlichen Teil der Fläche, während alle übrigen



Abb. 14: Karte der Lage der meteoritischen Krater Henbury.

Krater, die bedeutend geringere Ausmaße besitzen, südwestlich vom Hauptkrater liegen (Abb. 14). Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß die Bewegung des Meteorkörpers in der Richtung von Südwest nach Nordost verlaufen ist.

Wenden wir uns jetzt von neuem der kaalijärvschen Kratergruppe zu. Beim Niederfallen des Meteoritenregens haben die kleineren Bruchstücke nicht nur zur Bildung von Trichtern geführt, indem sie die Dolomitschichten durchbrachen, sondern zersplitterten selbst in zahlreiche Bruchstücke und meteoritischen Staub, die sich bis auf den heutigen Tag bewahrt haben und in dem die Trichter ausfüllenden Material anwesend sind. Man kann die Annahme machen, daß noch weiter gegen Südsüdosten kleinere Exemplare niedergefallen sein müssen, welche entsprechend Trichter von noch kleinerem Ausmaß gebildet hatten (siehe Abb. 13). Es ist möglich, daß Spuren derartiger Trichter in Form unbedeutender Ver-

tiefungen noch aufgefunden werden können bei einer genaueren Untersuchung der Gegend. Schließlich mußten noch weiter gegen Südsüdosten hin ganz kleine individuelle Exemplare niedergefallen sein im Gewicht von Hunderten Kilogramm bis zu einigen Gramm und noch weniger. Wahrscheinlich haben sich die größten dieser Exemplare bis auf den heutigen Tag bewahrt und liegen im Boden. Es ist daher anzunehmen, daß bei sorgfältiger Untersuchung der Gegend mit Hilfe entsprechender Instrumente, zum Beispiel mit Hilfe von Minensuchern, derartige Exemplare gefunden werden können.

Zum Abschluß soll gesagt werden, daß die meteoritischen Krater von Kaalijärv eine außerordentliche wissenschaftliche Bedeutung besitzen. Sie stellen Bildungen dar, welche bei sorgfältigem und allseitigem Studium zweifelsohne gestatten, wichtige Ergebnisse zu erhalten über die Bedingungen des Auffallens gigantischer Meteoriten, über Charakter und Mächtigkeit der Explosionserscheinungen, welche das Auffallen derartiger Meteoriten begleiten. Die Untersuchung der Gegend südöstlich von den Kratern mit Hilfe entsprechender Instrumente kann zur Auffindung meteoritischer Massen führen.

Die meteoritischen Krater von Kaalijärv, der Tunguskische Meteorit und der Sichote-Alinische Meteoritenregen stellen die drei Hauptsehenswürdigkeiten der Meteoritenkunde auf dem Gebiete der Sowjet-Union dar.

Literatur

1. Krinow, E. L., Grundlagen der Meteoritenkunde. Gostechisdat. Moskau 1955. Übersetzung ins Englische: E. L. Krinow, Principles of Meteoritics. Pergamon Press, London 1960.
2. Reinwald, I., Über geologische Untersuchungen am Kaalijärv (Krater von Sall) auf Ösel. Publications of the Geological Institution of the University of Tartu, Nr. 11, Tartu 1928.
3. Reinwald, I. A., The Kaalijärv Meteor Craters (Estonia). Publications of the Geological Institution of the University of Tartu. Nr. 55, Tartu 1939.
4. Aaloe, A., Neue Ergebnisse über die meteoritischen Krater auf der Insel Saarem, Estnische SSR der UdSSR. Meteoritika, Folge XVI. Ausgabe der Akademie der Wissenschaften SSSR, Moskau 1958.
5. Krinow, E. L., The Siberian Meteorite Fall of February, 1947. Sky a. Telescope, v. XV, Nr. 7, 1956.
6. Krinow, E. L., Der Eisenmeteoritenregen von Sichote-Alin. Chemie der Erde 18, 56, 1956.
7. Der Sichote-Alinische Meteoreisenregen. Bd. I. Ausgabe der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau 1959.
8. Krinow, E. L., Über den Mechanismus der Zerstörung von Meteorikörpern in der Atmosphäre und über ihre primären Formen. Chemie der Erde 19, 230, 1958.
9. Stanjukowitsch, K. P., und Fedinsky, W. W., Über die zerstörende Wirkung meteoritischer Niederschläge. Dokladi Akademii Nauk SSSR. Moskau 70, Nr. 2, 1947.
10. Stanjukowitsch, K. P., Elemente einer physikalischen Theorie der Meteore und der kraterbildenden Meteoriten. Meteoritika, Ausgabe VII., Akademie d. Wissenschaften d. UdSSR. Moskau 1950.
- 14 Chemie der Erde. Bd. XX

11. N i n i g e r , H. H., and F i g g i n s , J. D., The Excavation of a meteorite Crater Near Håviland. Kiowa Museum of Natural History v. XII, Nr. 3, 1933.
12. S p e n c e r , L. J., Meteoric Iron and Silica-Glass from the Meteorite Craters of Henbury (Central Australia) and Wabar (Arabia). Mineralogical Magazine v. XXIII, Nr. 142, 1933.

Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Moskau 127/UdSSR, Osipenko 52.

Koutekit – Cu_2As , ein neues Mineral

Von Zdeněk Johan, Prag

Mit 2 Abbildungen im Text

I. Einleitung

Das Mineral wurde beim Studium des Haldenmaterials verlassener Grubenarbeiten in Černý Důl (Schwarzentäl) im Riesengebirge gefunden. Die Lokalität des Koutekits liegt 3,5 km nördlich von Černý Důl, im Tal des Silberbaches, bei dem Ort Berghaus. Er wurde an Karbonatgängen mit Co-Cu-Fe-As-U-Vererzung festgestellt, die den in den muskovitischen Schiefen auftretenden Komplex der Erlane durchdringen. Neben dieser Paragenese sind in Erlanen stellenweise Pb-Zn-Vererzung und sehr häufig Mikroklin-Quarzgänge entwickelt.

Der Erlankörper ist in genereller Richtung des kristallinen Gebietes (hora 6—8) verlängert. In muskovitischen Glimmerschiefen sind konkordante Körper synkinematischer Orthogneise eingelagert. Der Komplex der angeführten Gesteine ist intensiv verfaltet und bildet in der nächsten Umgebung der Lagerstätte ein Antiklinorium.

Die Mächtigkeit der Karbonatgänge ist maximal um 20 cm. Die Vererzung ist nur stellenweise entwickelt. Die Ausfüllung der Gänge bildet Kalkspat, teilweise Mangankalkspat. Die Zufuhr der Karbonate erfolgte in verschiedenen Zufuhrperioden, die durch tektonische Bewegungen an den Gängen getrennt sind. Alle Erzminerale sind intensiv durch jüngeres Karbonat metasomatisch verdrängt. Neben Koutekit wurden vorläufig in den angeführten Karbonatgängen folgende Minerale identifiziert: gediegenes Arsen, Arsenolamprit, gediegenes Silber, Speiskobalt, Rotnickelkies, Löllingit, Novakit, Mineral X, Tiemannit, Silberkies, Kupferkies, Buntkupferkies, Zinkkies, Kupferglanz, Flußspat, Arsenolith, Erythrin, Uranpecherz und Uranophan.

Der Koutekit wurde beim mineragraphischen Studium komplexer Erze, gebildet von Arsen, Novakit, Mineral X¹⁾ und Löllingit, festgestellt. Makroskopisch ist er sehr selten. In größter Menge ist er im Mineral X anwesend, das Säume um die Aggregate des gediegenen und vom Novakit intensiv verdrängten Arsens bildet.

Die sehr kleine Menge des Materials und die vorwiegend mikroskopischen Dimensionen erlaubten nicht eine quantitativ-chemische Ana-

¹⁾ Ein neues Mineral, Kupferarsenid, dessen Identifikation sich eben im Abschlußstadium befindet.

lyse durchzuführen. Zur Bestimmung war es deswegen unvermeidlich, die Synthese des mit dem zu bestimmenden Mineral identischen Stoffes durchzuführen. Aus diesem Grund wurde vom Verfasser ein Teil des Legierungssystems Kupfer-Arsen studiert.

Das Mineral wurde zu Ehren des Akademikers Jaromír Koutek, Professor der Lagerstättenkunde an der Karls-Universität in Prag, Koutekit benannt.

II. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Koutekites

Das Material hat makroskopisch eine dunkelblaue Farbe, einen schwarzen Strich und einen metallischen Glanz. Es bildet sehr selten kleine Körner von Millimeterdimensionen in Karbonatgängen. Zum größten Teil ist es jedoch nur mikroskopisch und verwächst mit den übrigen Erzmineralien. Am natürlichen und auch synthetischen Koutekit äußerten sich im Anschliff Spaltrisse nach dem Ätzen mit HNO_3 1:1. Am synthetischen Material war makroskopisch eine vollkommene Spaltung in einer Richtung ersichtlich.

Härte = 4—4,5 (nach Mohs). Dichte = 8.48. Die Feststellung der Dichte wurde am synthetischen Material durch Wiegen der Legierung in der Platinspirale an der Luft und im Wasser durchgeführt.

Weitere identische Eigenschaften des synthetischen und natürlichen Koutekites

Die Farbe im Anschliff ist hell graublau, sehr ähnlich der Farbe des Cuprits. Unter Einfluß der Ätzung durch Luft läuft er dunkler grau an. Er ist sehr stark anisotrop. Die Farben bei der Anisotropie in den Randlagen: blau — hell rosabraun. Das Mineral weist eine schwache Bireflexion auf (hell graublau — dunkler graublaue Farbe). Innere Reflexe wurden nicht einmal in der Ölinnersion beobachtet. Das Reflexionsvermögen (bestimmt durch ein Vergleichsmikroskop) ist sehr nahe dem Reflexionsvermögen des Nagyagites (43.0° für das grüne Filter, P. Ramdohr 1955). Bei gekreuzten Nicols ist die Lamellierung der Körner sichtbar.

Diagnostische Ätzung (durchgeführt an Naturmaterial):

HNO_3 1:1	posit. —	Bei kürzerem Ätzen als 20 Sek. erscheinen rosa bis rote Lamellen, beim Ätzen 1 Min. lang wird das Mineral grau. Es erscheint die Spaltbarkeit.
HCl 1:1	posit. —	Bei kurzem Ätzen machen sich rosa bis rote Lamellen bemerkbar, bei längerem Ätzen (1 Min.) wird das Mineral grau.
FeCl_3 20%	posit. —	Die Ätzung ist sehr intensiv. Das Mineral wird fast schwarz.

HgCl_2 5% posit. Das Mineral bedeckt sich mit einem hellblauen
(negat.) — Überzug, der leicht abgewischt werden kann.
Dann ist die Oberfläche des Minerals ohne
Änderung.

KOH 40% negat. —

Charakteristisch ist die rosa bis rote Verfärbung des Minerals bei kurzer Ätzung von HNO_3 1:1 und HCl 1:1.

III. Das Studium des Legierungssystems Kupfer-Arsen

Die Legierung des Cu-As -Systems wurde aus elektrolytischem Kupfer in Pulverform und Arsenpulver vorbereitet. Das Gemenge von Arsen und Kupfer in den der geforderten Formel entsprechenden Gewichtsmengen der Elemente wurde in einer evakuierten Röhre aus Kieselglas eingeschmolzen und durchgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die gewonnene Legierung einem mikroskopischen, röntgenometrischen und chemischen Studium unterzogen. Es wurden Synthesen von Legierungen entsprechend der Formel Cu_5As_2 , Cu_2As , Cu_3As_2 , Cu_4As_3 durchgeführt. In der Tab. 1 ist die theoretische Menge von Kupfer, entsprechend der Formel, und die Menge des durch die Analyse der Legierung festgestellten Kupfers angeführt. Jeder angeführte Wert ist der Durchschnitt zweier paralleler Feststellungen. Wie aus den Ergebnissen der Analysen hervorgeht, blieb meistens ein Teil des Arsens unverbunden. Das ist durch seine leichte Sublimation an kühleren Stellen der Röhre verursacht.

Tabelle 1

Legierung	Theoret. Menge des Cu	Gefundene Menge des Cu
Cu_5As_2	67,96 Gew.-%	68,33 Gew.-%
Cu_2As	62,91	62,60
Cu_3As_2	55,99	59,47
Cu_4As_3	53,07	— ¹⁾

Die Legierung von Cu_5As_2

Die Legierung hat makroskopisch eine silberweiße Farbe, mit der Zeit läuft sie mit gelblicher Farbe an. Mikroskopisch wurde festgestellt, daß sie aus zwei Phasen zusammengesetzt ist. Es sind unvollkommene Kristalle der grauweißen Phase anwesend, umgeben von interstitiärem Eutektikum, das die Phase von mikroskopisch weißer Farbe mit einer gelblichen Schattierung enthält. Durch HNO_3 1:1 ätzen sich beide Phasen intensiv. Nach dem Ätzen läuft die Legierung mit bunten Farben an.

Durch röntgenometrische Forschung wurde festgestellt, daß die grauweiße Phase, welche die Mehrheit der studierten Legierung bildet, der

¹⁾ Die Legierung wurde nicht analysiert, da mikroskopisch festgestellt wurde, daß das Verhältnis der Phasen dasselbe wie bei Cu_3As_2 ist.

Tabelle 2
Cu/Ni, Kamera 57,3 mm

Legierung Cu_5As_2 (Cu-Gehalt = 68,33%)		Domeykit β Meskani, Iran	
I	d	I	d
6	3,628 Å	7	3,648 Å
4	3,198	5	3,220
		2—3	2,698
2	2,564	5	2,557
		4	2,468
7	2,368	7	2,368
4—5	2,233	4—5	2,233
		1	2,171
10	2,067	10	2,062
10	2,018	10	2,014
		2—3	1,982
1	1,837		
		2—3 diff.	1,877
4—5	1,800	4—5	1,794
1	1,756	1 diff.	1,756
1	1,675	2	1,672
		1	1,634
9	1,445	9	1,441
1	1,401		
5	1,328	5—6	1,326
3—4	1,290		
		1	1,278
2—3	1,254	1	1,249
2	1,222	1	1,220
9 diff.	1,182	9 diff.	1,182
4	1,159	5	1,155

hexagonalen Modifikation Cu_3As (Domeykit β) entspricht. Den Chemismus der weißen Phase mit einer gelblichen Schattierung gelang es nicht festzustellen. Die Röntgenaufnahme der Legierung Cu_5As_2 ist in Tab. 2 angeführt. Die errechneten d-Werte werden mit den für den Domeykit β aus Meskani im Iran gewonnenen d-Werten verglichen. Es ist notwendig, auf die Tatsache aufmerksam zu machen, daß das Material aus Meskani gleichfalls nicht homogen und deswegen bei manchen Linien die Koinzidenz nicht ausgeschlossen ist. Die Anwesenheit der nicht-identifizierten Phase machte sich durch vier Linien bemerkbar. Aus dem durch die Analyse dieser Legierung festgestellten Gehalt an Kupfer ist ersichtlich, daß die nichtidentifizierte Phase einen größeren Gehalt von Arsen enthalten muß, als der Formel Cu_3As entspricht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Gehalt an Kupfer in dieser nichtidentifizierten Phase zwischen den Formeln Cu_3As und Cu_2As liegt. Mit Rücksicht darauf, daß der Gehalt an Kupfer in der Legierung dem theoretischen Gehalt für die Formel Cu_5As_2 sehr nahe ist, ist es unwahrscheinlich, daß die nichtidentifizierte Phase der intermetallischen Phase Cu_5As_2 ent-

sprechen würde, wenn die Mehrheit der studierten Legierungen die Phase Cu_3As bildet.

Die Verbindung von Cu_5As_2 als Phase des Cu-As-Legierungssystems führt L. S. Ramsdell (1929) an. F. Machatschki (1930) schreibt, daß es ihm gelungen ist, einen homogenen Stoff Cu_5As_2 zu bereiten und publiziert seine Röntgenaufnahme. Die d-Werte dieses Stoffes sind jedoch praktisch identisch mit den Werten, die Machatschki für Domeykit β anführt. Nach N. Kato h (1930) ist die Legierung mit der Zusammensetzung von Cu_5As_2 nicht homogen.

Die Legierung von Cu_3As_2 und Cu_4As_3

Die Legierungen haben makroskopisch eine dunkelbraune Farbe. Beide sind aus zwei Phasen zusammengesetzt. Die primären Kristalle der Phase der graublauen Farbe (Cu_2As) sind von einem Eutektikum umgeben, in dem die Phase der weißen Farbe anwesend ist. Die Röntgen-

Tabelle 3
Cu/Ni, Kamera 57,3 mm

Legierung Cu_3As_2		Legierung Cu_2As	
I	d	I	d
2	3,34 Å	6	3,34 Å
1	3,187		
5	2,724		
1	2,652		
5—6	2,424	7	2,44
2	2,356	2	2,338
4	2,161	5	2,161
10	2,081	10	2,076
10	2,031	10	2,030
10	1,998	10	2,010
4	1,880		
5	1,787	5	1,794
4	1,747	4	1,750
4	1,667		
3	1,595		
3	1,555		
5	1,502	6	1,497
1	1,463		
5	1,447	6	1,449
1	1,405		
7	1,381	8	1,377
1	1,357		
6	1,331	9	1,328
1	1,306		
7	1,206	8	1,202
7	1,186	8	1,183
1	1,167		
9	1,152	9	1,150

aufnahmen beider Legierungen sind praktisch identisch. Ich führe eine Aufnahme der Legierung Cu_3As_2 (Tab. 3) an. Aus dem Vergleich der Aufnahmen der Legierung Cu_3As_2 mit den d-Werten für Cu_2As geht die Anwesenheit der zweiten Phase ganz klar hervor. Die meisten der nicht dem Stoff Cu_2As angehörigen Linien kann man zur rhomboedrischen Modifikation des Arsens rechnen. Man kann jedoch nicht alle Linien restlos anschließen. Der Verfasser betrachtet deswegen den Beweis der Anwesenheit von Arsen nicht als verlässlich. Die Linie $d = 3,187 \text{ \AA}$ gehört höchstwahrscheinlich dem Arsenolith, der bei der Synthese durch Oxydation des Arsens mit dem Rest des Luftsauerstoffes entstand.

Die Legierung von Cu_2As

Die Legierung hat makroskopisch eine dunkelblaue Farbe. Sie weist eine vollkommene Spaltung in einer Richtung auf. Mineralgraphisch wurde festgestellt, daß die Legierung homogen ist. Dieses Erkenntnis wurde durch einige Versuche beglaubigt. Röntgenometrisch wurde nachgewiesen, daß die Verbindung von Cu_2As schon unter ihrem Schmelzpunkt entsteht. Dies beweist ihre Stabilität im Schmelzpunkt. Die diagnostische Ätzung ist identisch mit der Ätzung des Koutekits. Die Identität der Verbindung von Cu_2As mit dem Koutekit wurde auch röntgenometrisch bestätigt. Sehr ausdrucksoll ist die polysynthetische Lamellierung der einzelnen Körner (Abb. 1), die nach dem Ätzen HNO_3 1:1, HCl 1:1 und FeCl_3 20% er-

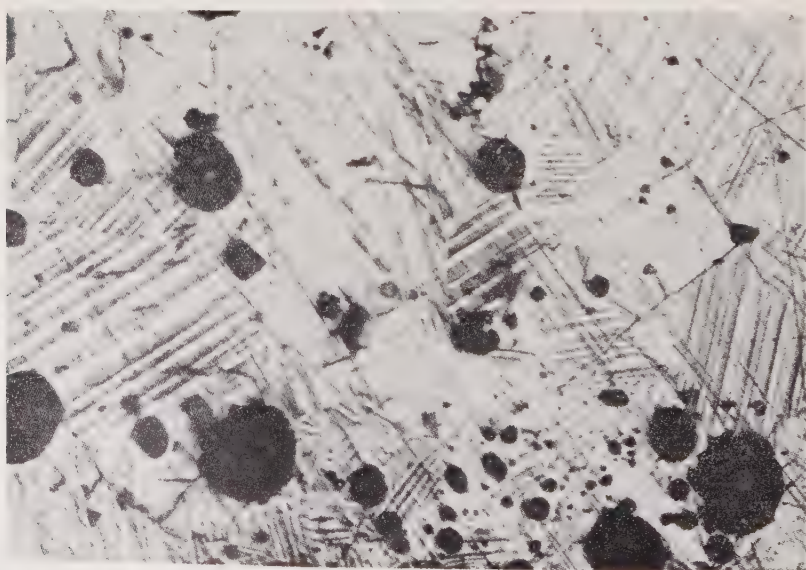


Abb. 1. Die Legierung Cu_2As (synthetischer Koutekit) nach Ätzung HCl 1:1 mit deutlich sichtbarer Lamellierung der einzelnen Körner.
Schwarz — Löcher des Anschliffes. Vergrößerung 315 \times .

Tabelle 4
Cu/Ni, Kamera 114,59 mm

Cu_2As Č. Důl		Cu_2As synthetisch		$d_{\text{theor.}}$	hkl
I	d	I	d		
6	3,33 Å	6	3,32 Å	3,32 Å	030
1	3,24			3,24	031
1	2,89	1	2,88	2,91	005
2	2,755	1	2,747	2,79	015
2	2,667	2	2,660	2,67	222
		1	2,567	2,58	132
		2	2,482	2,474	223
7	2,446	7	2,443	2,456	041
2	2,353	2	2,356	2,358	042
		1	2,304	2,302	125
2	2,243	2	2,242	2,256	224
5	2,166	5	2,161	2,174	140
10	2,078	10	2,081	2,084	142
10	2,024	10	2,023	2,024	126
10	1,994	10	1,989	1,992	050
2	1,931	1	1,934	1,936	234
6	1,785	6	1,786	1,784	333
5	1,746	5	1,743	1,748	054
5	1,497	5	1,497	1,504	336
5	1,449	5	1,451	1,451	163
2	1,399	1	1,400	1,399	255
7	1,374	7	1,377	1,376	261
				1,377	443
2	1,349	1	1,346	1,348	165
8	1,324	8	1,324	1,321	170
				1,326	354, 074
1	1,298			1,299	172
8	1,197	8	1,198	1,201	266, 272
8	1,178	8	1,179	1,179	084
9	1,147	9	1,148	1,146	085

scheint. Die gemessenen Werte der Winkel der Lamellendurchschneidung in der Ebene der Spaltung bewegen sich um 60° und 120° . Weitere Eigenschaften dieser Phase sind in der Beschreibung des neuen Minerals angeführt.

IV. Das röntgenometrische Studium

Das studierte Material, das synthetische sowohl wie auch das natürliche, gestattete nur die Debye-Scherrer-Pulvermethode anzuwenden. Die in Tab. 4 angeführten Aufnahmen wurden mit der Kamera 114,59 mm durch filtrierte Cu-Strahlung angefertigt. Die Intensität wurde visuell nach zehn Graden abgeschätzt. Die Röntgendiagramme wiesen eine absolute Identität des studierten Minerals mit dem Stoff von Cu_2As auf.

Auf Grund der Pulveraufnahme gelang es nicht, einen in dem Koutekit strukturell analogen Stoff zu finden. Bestimmte Analogien wurden ledig-

Tabelle 5
Cu/Ni, Kamera 114,59 mm

Koutekit Č. Důl		Domeykit β, Meskani, Iran	
I	d	I	d
		3	4,077 Å
		4	3,548
6	3,33 Å		
1	3,24		
		2	3,209
1	2,89		
2	2,755		
		1	2,667
		4—5	2,536
7	2,446	3 diff.	2,443
2	2,353	6	2,356
2	2,243		
		3—4	2,223
5	2,166		
10	2,078		
		10	2,053
10	2,024		
		10	2,002
10	1,994		
		3	1,965
		2	1,870
6	1,785	5	1,787
		1	1,675
		1	1,627
5	1,497		
5	1,449		
		9	1,437
2	1,399		
7	1,374		
2	1,349		
8	1,324	5	1,319
1	1,298		
8	1,197		
8	1,178	9	1,176
9	1,147	5	1,149

lich durch Vergleich mit der rhomboedrischen Modifikation von Cu_2S festgestellt. Es wurden zahlreiche Indizierungsversuche der Pulveraufnahme mit Hilfe der Hull-Davy-Graphik durchgeführt. Es gelang die Pulveraufnahme auf hexagonaler Symmetrie bei folgenden Gitterkonstanten zu indizieren:

$$a_0 = 11,51 \text{ Å}$$

$$c_0 = 14,54 \text{ Å}$$

$$c_0/a_0 = 1,263$$

Nach der Größe der gefundenen Gitterkonstanten ist es wahrscheinlich, daß es sich nicht um die kleinstmögliche Elementarzelle handelt.

Das Resultat der Indizierung und Berechnung der theoretischen d-Werte ist in Tab. 4 angeführt.

Da in dem im American Mineralogist, Bd. 43, Nr. 7—8, veröffentlichten vorläufigen Bericht „Koutekit: a new mineral“ M. Fleischer auf die Nähe der d-Werte des Domeykits β , publiziert von K. Paděra (1951) und der d-Werte des Koutekits aufmerksam macht, halte ich es für notwendig, die Frage der Anwesenheit der Linien des Domeykits β im Koutekit durchzudiskutieren. Der Vergleich der Röntgendiagramme des Koutekits und des Domeykits β aus Meskani im Iran ist in Tab. 5 angeführt. Die Aufnahme wurde mit der Kamera 114,59 mm ausgeführt.

Die Aufnahme der angeführten Kamera haben klar die Verschiedenheit der Lagen der meisten intensiven Linien beider Minerale nachgewiesen. So kann man nicht beide intensivsten Linien des Domeykits β mit den intensivsten Linien des Koutekits vergleichen. Schon diese Feststellung schließt die Möglichkeit der Identität des Koutekits und Domeykits β aus.

V. Das Verhältnis des Koutekites zu den übrigen Mineralen

Wie schon angeführt wurde, ist die größte Menge des Koutekites im bisher nichtidentifizierten Mineral X anwesend. Der Koutekit bildet im Mineral X Aggregate oder unregelmäßig begrenzte Körner. Die Struktur der Verwachsung dieser zwei Minerale macht beim ersten Anblick den Eindruck einer durch den Zerfall einer festen Lösung entstandenen Struktur (Abb. 2). Durch detailliertes Studium wurde jedoch fest-



Abb. 2. Der Koutekit (dunkelgrau) verwachsen mit dem Mineral X (weiß) im Karbonat (schwarz). Černý Důl (Schwarzental) im Riesengebirge. Nicht geätzt. Vergrößerung 315 \times .

gestellt, daß der Koutekit durch das Mineral X metasomatisch verdrängt wird. Das Mineral X bildet Falten in die Aggregate des Koutekits an den Stellen, wo die Grenze zweier verschieden orientierter Cu_2As -Körner verläuft. Stellenweise wurde das Durchdringen des Minerals X in Form von kleinen Gängen an den Grenzen der Körner und teilweise in der Spalt-richtung des Koutekits beobachtet. Der Koutekit bildete wahrscheinlich vor der Verdrängung Säume um die Aggregate des gediegenen Arsens. Die Säume waren das Resultat des Durchdringens von Cu_2As an der Grenze Karbonat — gediegenes Arsen.

Daneben ist Koutekit in Form von mikroskopischen Körnern unregelmäßiger Begrenzung im gediegenen Arsen anwesend. In manchen Anschliffen wurde im gediegenen Arsen bis 50% des Inhaltes von Koutekit festgestellt.

Der Koutekit wird durch Löllingit metasomatisch verdrängt. Der Löllingit, welcher an dieser Lagerstätte eines der jüngsten Minerale ist, durchdringt in kleinen Gängen ohne Verdrängungsmerkmale das Mineral X und verdrängt sehr intensiv den Koutekit. Die Verdrängung verläuft von den Mitten der Cu_2As -Körner in Richtung zu ihren Rändern. Im Koutekit bildet sich ein Geflecht winziger Kriställchen von Löllingit, die stellenweise nach der Spaltbarkeit von Cu_2As geordnet sind.

Die Entstehung des Koutekits ist zweifellos durch das Vorherrschen des Arsens im hydrothermalen Prozeß gegeben. Dadurch würde die Entstehung des Kupferarsenids, mit höherem Arsengehalt als bisher bekannt, ermöglicht.

Das Material des Koutekits ist in den Sammlungen des Mineralogischen Institutes der Karls-Universität in Prag deponiert.

Literatur

1. Johan, Z., Koutekite: a new Mineral. *Nature* **181**, London (1958), 1553.
2. Johan, Z., und Hak, J., Novákit — $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{As}_3$, ein neues Mineral (vorläufige Mitteilung). *Chemie der Erde* **20**, H. 1 49—50 (1959).
3. Johan, Z., Arsenolamprit — die rhombische Modifikation des Arsens aus Černý Důl (Schwarzental) im Riesengebirge. *Chemie der Erde* **20**, H. 2, 71—80 (1959).
4. Kato, N., X-ray investigations on Copper-Arsenic alloys. *Bull. Soc. Chem. Jap.* **5**, 275—282 (1930).
5. Machatschki, F., Über natürlichen Domeykit und „Künstlichen Domeykit“. *Centralbl. f. Min. Geol. Pal.*, Abt. A, 19—36 (1930).
6. Paděra, K., Revisenerostů ze skupiny domeykitu a algodonitu. *Rozpr. II. tř. Č. A.* **61**, Nr. 4 (1951).
7. Ramdohr, P., Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin 1955.
8. Ramsdell, S., An X-ray investigation on copper-arsenic alloys. *Ztschr. f. Krist.* **76**, 228—234 (1929).

Mineralogisches Institut der Karls-Universität Praha.

Spurenelemente in variskischen und praevariskischen deutschen Graniten

Eine spektrochemische Analyse altersverschiedener granitischer Gesteine

Von **Horst Moenke**, Jena

Mit 8 Abbildungen im Text und Tafel XII—XIV

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	228
Übersichtskarte des bearbeiteten Kristallgebietes	231
Probeentnahme und Wahl der Gesteine	232
Allgemeines zur analytischen Technik	232
Beschreibung der Spektrographen und Auswertegeräte	232
Qualitatives Analysenverfahren	233
Zerkleinerung der Proben	233
Reinigung der Spektralkohlen	233
Standardproben	235
Verzeichnis der für die qualitative Auswertung benutzten Spektrallinien	236
Tabelle der untersuchten Granite (Beschreibung der Probenentnahmestellen)	237
Geologische Situation und Altersverhältniss der einzelnen Gesteine	242
I. Die Granite des Schwarzbürger Sattels	242
II. Die Granite des Thüringer Waldes	243
III. Ruhlaer Sattel	244
IV. Die Granite des Ostthüringischen Schiefergebirges	244
V. Die praevariskischen Magmatite des Hirschberg-Gefeller Nebensattels	245
VI. Die Magmatite des Ostthüringischen Hauptsattels	246
VII a) Westerzgebirgische Granite	247
VII b) Variskische und praevariskische Granite des mittleren und östlichen Erzgebirges	247
VIII. Elbtalzone	247
IX. Granulitgebirge	249
X. Lausitzer Massiv	249
XI. Harzgranite und Kyffhäuserkristallin	250

Die Ergebnisse der qualitativen Spektralanalyse	251
Quantitatives Arbeitsverfahren	256
Bestimmungsmethoden S. 257 – Lithium S. 257 – Rubidium S. 258 – Beryllium S. 259 – Strontium und Barium S. 260	
Fehlerbetrachtung	260
Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen (Li, Rb, Be, Ba)	262
Leitwert der untersuchten Spurenelemente	266
Lithium und Rubidium als Leitelemente S. 266 – Caesium als Leitelement S. 271 – Beryllium als Leitelement S. 273 – Strontium und Barium S. 274 – Bor S. 274 – Scandium, Yttrium und seltene Erden S. 275 – Zirkon S. 276 – Vanadium S. 277 – Molybdän und Wolfram S. 279 – Nickel und Kobalt S. 280 – Silber S. 281 – Zink S. 281 – Gallium S. 281 – Germanium S. 282 – Zinn S. 282 – Blei S. 283 – Arsen S. 285	
Diskussion der Ergebnisse (Regional)	285
A. Thüringische Granite	285
B. Erzgebirgs-Plutone	287
C. Elbtalzone	288
D. Lausitzer Massiv	289
E. Harz und Kyffhäuser	290
Zusammenfassung	291
Danksagung	293
Schrifttum	294

Einleitung

K. H. Scheumann charakterisierte erstmalig 1924 granitische Gesteine einer vorvariskischen Eruptivgruppe im thüringisch-sächsischen Kristallin und schloß daraus auf den Ablauf einer älteren Gebirgsbildung. Besonders die zahlreichen Veröffentlichungen Scheumanns und die Arbeiten seiner Schüler R. Eigenfeld und A. Schüller enthalten eine genaue petrographische und chemische Charakteristik solcher Granite in Mitteleuropa. Die diesen mineralogischen Pionierarbeiten folgenden oder parallel laufenden geologischen und paläontologischen Studien (F. Deubel, K. Pietzsch, H. R. v. Gaertner, H. Stille u. a.) ergaben, daß vor der variskischen Gebirgsbildung eine bedeutende ältere — praeariskische — Orogenese den mitteleuropäischen Raum gestaltet hat. H. Stille bezeichnete sie 1948 nach dem schottischen Assynt-Distrikt als „assyntische“ Gebirgsbildung.

Die grundlegenden Erkenntnisse Scheumanns bewirkten, daß durch W. Koch (1939) im Kristallin des Ruhlaer Sattels gleichfalls zwei altersverschiedene Granitserien unterschieden werden konnten.

Auch die Altersverhältnisse der Granite und Granodiorite der Elbtalzone und des Lausitzer Massivs wurden Gegenstand mehrfacher Auseinandersetzungen, die heute noch nicht beendet sind.

A. Schüller versuchte 1948 in einer noch unveröffentlichten Arbeit erstmals die Aufteilung der Granite Mitteldeutschlands in eine assyntische und in eine variskische Gruppe. Besser zugänglich, vermitteln auch die Auflagen von K. Pietzschs „Geologie von Sachsen“ die gegenwärtige Anschauung der Altersverhältnisse von Graniten im sächsischen Raum.

Das Studium neuerer Veröffentlichungen (G. Möbus 1956, K. Schmidt 1956) über einzelne Granitgebiete Deutschlands zeigt jedoch recht deutlich, daß über die Altersverhältnisse der mitteldeutschen Granite und Granodiorite noch immer sehr unterschiedliche Auffassungen bestehen.

Erschwert werden exakte Angaben durch schlechte Aufschlüsse. Es sei hier besonders an die Verhältnisse in der Elbtalzone, der Ostlausitz und im Gebiet von Hirschberg/Gefell/Reuth erinnert. Auch das unbekannte Alter benachbarter Sedimentgesteinskomplexe — so der Nordlausitzer Grauwacken und der Weesensteiner und Clanzschwitzer Schichten — wirkt sich außerordentlich nachteilig aus.

Die erste radioaktive Altersbestimmung wurde für eines der zu besprechenden Gesteine, den Lausitzer Granodiorit, 1955 durchgeführt (H. M. E. Schürmann, A. C. W. C. Bot, E. Niggli, F. G. Houtermans und J. Geiß).

A. P. Winogradow und Mitarbeiter beschäftigten sich in jüngster Vergangenheit ebenfalls mit dem Alter der Granite und Erzvorkommen in Sachsen:

Bisher liegen von dieser Forschergruppe Ergebnisse radioaktiver Altersbestimmungen (Kalium-Argon-Methode) für 15 Metamorphit- und Granitproben des böhmisch-sächsischen Kristallins vor.

Ein Orthogneisgranit aus der Umgebung von Jöhstadt ist der einzige Vertreter der „assyntischen“ Granite Sachsens, der untersucht wurde. Sein Alter wird mit 360—380 Millionen Jahren angegeben, was kaledonische Intrusion bedeuten könnte. Es folgte eine frühvariskische Granitserie — zu der der Lausitzer Granodiorit (310 Millionen Jahre), die Granite von Eibenstock (260—310 Millionen Jahre), Auerhammer (280 bis 310 Millionen Jahre) und Bergen (260—350 Millionen Jahre) gehören — und schließlich eine spätvariskische Epoche, als deren Vertreter der Granit von Bobritzsch mit 200 Millionen Jahren angeführt wird.

In ihren Schlußfolgerungen bezweifeln die sowjetischen Bearbeiter den Ablauf eines *prækambrischen* Magmatismus und das Vorkommen *prækambrischer* Sedimentserien in Sachsen und Böhmen.

Chemismus sowie wesentliche petrographische und tektonische Eigenschaften der mitteldeutschen Granite wurden in der Literatur der letzten Jahre ausführlich beschrieben und diskutiert. Damit erübrigt sich eine petrographische Beschreibung im Rahmen dieser Veröffentlichung. Dagegen ist vom Spurenelementgehalt deutscher Granite praktisch nur wenig bekannt geworden. In erster Linie sind die geochemischen Arbeiten, die V. M. Goldschmidt im Mineralogisch-Petrographischen Institut zu Göttingen durchführen ließ, zu nennen. Allerdings wurden überwiegend Durchschnittsmischungen deutscher und sächsischer Granite ohne Berücksichtigung des geologischen Alters untersucht.

Die bisher ausführlichste in der Literatur bekanntgewordene, das Untersuchungsgebiet betreffende spurenanalytische Arbeit erschien 1936. J. Ottemann beschrieb Zusammenhänge zwischen Erzlagerstätten des Harzes und ihren Muttergesteinen (Brocken-, Ramberggranit).

Es wurde bisher kein Versuch unternommen, durch regional-geochemische Vergleiche des qualitativ und quantitativ ermittelten Spurenelementgehalts Aussagen über die Zusammengehörigkeit räumlich getrennter Granitplutone (Dohna — Laas — Seidenberger Granodiorit?) sowie über die absoluten und relativen Altersbeziehungen der mitteldeutschen Granite zu erreichen.

Während man in der deutschen Fachliteratur ohne Erfolg nach Ergebnissen regional-geochemischer Untersuchungen von Eruptivgesteinen sucht, sind wir über die Gesteine des Baltischen Schildes (Sahama 1936, 1945 a und b, Sahama und Rankama 1938), des Ostindischen Archipels (van Tongeren 1938) sowie einiger Gebiete der Vereinigten Staaten (Bray 1942) und Südafrikas (Wasserstein 1951) gut unterrichtet.

Sahama und Rankama (1939 a) haben das hier betretene Arbeitsgebiet der modernen Mineralogie wie folgt charakterisiert: „One of the main tasks of the regional geochemistry is to divide the rocks into certain provinces, which show marked similarities when characterized by their content of the rarer elements.“

Rankama (1939, S. 16) wies auch auf die Möglichkeit hin, Leitelemente zur Bestimmung des geologischen Alters heranzuziehen: „It is evident, that just the above elements will best serve as Pilot Elements the purposes of a geochemical classification of granites, connected with the determination of the absolute or relative geological ages of these rocks.“

Die mehrfach zitierten skandinavischen Geochemiker stellten 1939 erstmals Leitelemente (pilot elements) für ein spezielles Granitvorkommen, den Maarianvaara-Granit, auf.



Abb. I

Probeentnahme und Wahl der Gesteine

Die Proben wurden im Verlauf petrographischer Exkursionen des Mineralogischen Instituts der Friedrich-Schiller-Universität Jena in den Jahren 1950 bis 1956 gesammelt.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. Heide für eine gemeinsame Probeentnahme im Gebiet von Hirschberg — Mißlareuth.

Herr cand. geol. E. Scheit, Greiz, stellte einen Teil der Proben aus dem Ostthüringischen Hauptsattel zur Verfügung.

Granitproben von Ehrenfriedersdorf verdankt der Verfasser Herrn Ing. R. Kließner, VEB Schott Jena.

Herr cand. geol. Motz war bei der Beschaffung von Gneisen des Ruhlaer Sattels behilflich.

Auch diesen Herren sei nochmals herzlich gedankt.

Bei der Probeentnahme wurde besonderer Wert auf frisches Material gelegt, welches in jedem Fall aus anstehendem Gestein geschlagen wurde. Nach Möglichkeit wurden solche Aufschlüsse bevorzugt, deren Gesteine bereits chemisch und petrographisch untersucht wurden. Von einer Anzahl variskischer und praeariskischer Granite, über deren Chemismus in der Literatur bisher nichts bekannt war, wurden 1957 Vollanalysen von W. Cebulla und K. Schulze im Jenaer Institut angefertigt.

Allgemeines zur analytischen Technik

Die Gesteinspulver wurden mit Methoden der optischen Emissionsspektralanalyse untersucht. Nach orientierenden Kathodenglimmschichtaufnahmen [Verfahren nach Mannkopff und Peters (1931)] wurden quantitative Bestimmungen mit Hilfe homologer Linienpaare ausgeführt, wobei eine exakte Photometrierung der Spektrallinien erfolgte. Eichkurven wurden mit Hilfe von Standarderuptivgesteinen erhalten.

Halbquantitative Übersichtsaufnahmen in eng begrenzten Spektralgebieten ergänzten und verschärften die qualitativen Übersichtsaufnahmen.

Beschreibung der Spektrographen und Auswertegeräte

Es standen zwei Spektrographen zur Verfügung. Für Arbeiten im UV-Bereich diente ein Quarzspektrograph Q 24.

Ein Zeiß-Drei-Prismenspektrograph in Verbindung mit der Kamera $f = 85$ cm und der Autokollimationskamera wurde für das nahe Ultrarotgebiet benutzt. Die große Dispersion des Glasspektrographen erwies sich hierbei als außerordentlich günstig.

Zur qualitativen Auswertung der Spektren diente anfangs ein Zeiß-Spektrenprojektor SP 1, später der moderne SP 2.

Die photometrischen Messungen wurden mit einem Zeiß-Schnell-photometer Modell II ausgeführt.

Ein Abbe-Komparator ermöglichte die exakte Ausmessung fraglicher Linien in den linienreichen Spektralteilen. Dieses Gerät war vor allem im ultraroten Bereich, wo das Eisenvergleichsspektrum zum Teil nur wenige und schwache Linien aufweist, sehr nützlich.

Qualitatives Analysenverfahren

Um zunächst Einblick in den Spurenelementgehalt der zu untersuchenden Granitgesteine zu bekommen, wurden stets gleiche Mengen der feinstpulverisierten Proben nach dem Verfahren von Mannkopff und Peters spektrographisch untersucht. Es besitzt den großen Vorteil, daß eine Probe unbekannter Zusammensetzung ohne vorherigen Aufschluß oder irgendwelche Anreicherungsverfahren, die ja stets die Gefahr einer Verunreinigung durch die erforderlichen Chemikalien mit sich bringen, analysiert werden kann.

Zerkleinerung der Proben

Die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens erfordert bei der Untersuchung kompakter Proben hoher Festigkeit, die vor der eigentlichen Aufnahme staubfein zerkleinert werden müssen, unbedingt eine genaue Prüfung der zu diesem Zweck benutzten Geräte. Eine Zerkleinerung der Granite in Kugelmøhlen schied von vornherein aus. Die Proben wurden im Stahl- oder Diamantmørser zerschlagen und in Achatreibschalen zerrieben. Diese Methode ist zwar sehr zeitraubend, aber sie gestattet eine einfache Kontrolle des während des Zerkleinerungsvorganges eingeschleppten Spurenelementgehalts: Quarzmehl von Bergkristallstücken, die dem Zerkleinerungsprozeß unterworfen wurden, zeigte folgende Elemente: Fe, Si, Mn, (Ni), (Cr), ((Cu)).

Folgende Elemente wurden, wie vielfache Kontrollaufnahmen zeigten, nicht eingeschleppt: Li, Rb, Cs, Ag, Be, Sr, Ba, Zn, Cd, B, Sc, Y, Ga, La, Ge, Sn, Pb, V, As, Mo, W, Co, Ti, Zr, Ce, Nd.

Als Elektroden dienten unserer Untersuchung spektralreine Kohlestäbe.

Reinigung der Spektralkohlen

Das Ausgangsmaterial bestand vorwiegend aus Homogenkohlestäben 5×200 mm der Firma Siemens-Plania, Berlin. Die Reinigung erfolgte nach der im Prinzip bereits von E. Preuß angegebenen Methode durch Ausglühen im stromstarken Bogen. 160 mm lange Stäbe wurden an den Enden in Backen aus Achesographit gespannt.

Die Belastung erfolgte dann 15—18 Sek. bei 280 Ampère und ~ 60 V. Alle Elemente, mit Ausnahme von Bor und geringen Mg-Spuren, lassen sich so entfernen.

Dem VEB Schott, Jena, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung der Apparatur gedankt. Besonders Herrn Peter vom Spektrallaboratorium des Glaswerkes sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Die Kathodenstäbe wurden mit Bohrungen von 0,8 bis 2,8 mm \varnothing versehen. Die Tiefe derselben richtete sich nach der jeweils zu untersuchenden Elementgruppe: flache Bohrung für schwerflüchtige Elemente, tiefe Bohrung (bis 10 mm) für Ge, Pb, Sn, Ag, Ga und andere leichtflüchtige Elemente. Die Kathoden wurden auf 3,5 mm abgedreht und mit einem kleinen Trichter versehen. Herr Mechanikermeister Bethge führte diese Arbeiten äußerst sorgfältig und sauber aus.

Die Kathodenglimmschicht wurde während des Brandes stigmatisch scharf und etwas vergrößert in die Spaltebene des jeweils benutzten Spektrographen abgebildet. Hierzu diente ein Quarzkondensor $f = 80$ mm. Große Beachtung wurde der genauen Justierung der Elektroden gewidmet, um zu erreichen, daß Lichtquelle und Abbildungslinse in gleicher Höhe über der optischen Bank angeordnet sind, so daß eine theoretische Gerade durch Bogen-, Kondensormitte und Spaltpunkt geht.

Auf jedes Spektrum im ultravioletten Bereich wurde zwecks späterer Orientierung ein Karbonyl-Eisenvergleichsspektrum mit belichtet. Das Licht eines Eisen-Gleichstromdauerbogens wurde durch ein Prisma in der Spaltkappe auf einen Teil des Spaltes geworfen.

Der durch die sich während des Abbrands ständig stärker erhitzenden Elektroden bewirkte Fraktionierungseffekt gestattet besonders den Nachweis von Elementen, die vor oder nach der Verdampfungsperiode der Hauptkomponenten einer Probe emittieren. Um diese Möglichkeit voll auszunutzen und um einige Analysenlinien im CN-Bandengebiet noch auswerten zu können, erwies sich folgendes Aufnahmeschema als günstig:

Tabelle 1

Q 24 2150—4607,33 Å, A g f a blau-extra hart			Drei-Prismenspektograph 3981,78—4592,66 Å 6707—8950 Å Plattenmaterial Infrarot 850 hart		
Spektrum	Ampère	Belichtungs- zeit Sek.	Spektrum	Ampère	Belichtungs- zeit Sek.
2	5	40	1	5	30
3	10	30	2	9	25
4	10	30	3	9	25
5	10	30	4	9	25
6	10	30	5	9	25
7	10	30			
8	10	30			

Die Spalthöhe des Quarzspektrographen wurde mit einer Stiefelknechtblende so weit begrenzt, daß auf einer Spektralplatte 6×24 cm acht Spektren belichtet werden konnten, entsprechend fünf Spektren auf den $4,5 \times 12$ cm Platten der Kamera $f = 85$ cm des Drei-Prismen-Glas-Spektrographen.

Das erste Spektrum jeder Q 24-Platte zeigt den Elementgehalt der benutzten Spektralkohle. Die folgenden sieben Spektren wurden durch die fraktioniert aufgenommenen Granitproben belichtet. Zwischen den einzelnen Teilspektren liegen Pausen von 5 Sek. Dauer. In dieser Zeit wurde die Kassette weitergeschoben.

Standardproben

Die Intensität einer Spektrallinie hängt bei Anregung im Gleichstromdauerbogen stark von der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der Analysenproben ab.

Für die vorliegende Arbeit waren als Standardproben zur quantitativen und halbquantitativen Auswertung sorgfältig auf ihren Spurenelementgehalt analysierte Eruptivgesteine die beste Lösung.

Glücklicherweise konnten solche Proben aus England beschafft werden. Herr Prof. Dr. L. H. A h r e n s stellte freundlicherweise Probenpulver seiner Standardgesteine zur Verfügung. Ohne diese großzügige Unterstützung wäre die Arbeit mit einem erheblich größeren Arbeitsaufwand verbunden gewesen.

Es handelt sich bei den Standardgesteinen um den Granit G1 (Fundort Westerly, Rhode Island) und um den Diabas W1 (Fundort Centerville, Virginia).

Forscher mehrerer Nationen haben den Spurenelementgehalt dieser Gesteine quantitativ bestimmt. Der vorliegenden Arbeit wurden, unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten folgende Spurenelementgehalte der Standardgesteine zugrunde gelegt:

Tabelle 2

G 1			W 1		
g/t			g/t		
Li	22		La	160	32
Rb	240		Nd	80	—
Cs	2,5	—	Zr	200	90
Be	4	—	V	18	240
Sr	280	290	Mo	5,5	0,5
Ba	1300	270	Co	4	36
Sc	3	37	Ga	17,5	14,5
Y	21	—	Pb	27	7

Da einige Autoren amerikanischer Veröffentlichungen in den letzten Jahren gleichfalls G 1 und W 1 als Standards zugrunde legten, ist ein Vergleich mit diesen Ergebnissen besonders gut durchzuführen.

Leider ist der Caesiumgehalt von G 1 mit 2,5 g/t recht gering und der Borgehalt der Standards für Bestimmungen Turmalin-reicher Granite nicht geeignet. Ein weiterer Nachteil ist die Zinnarmut des Standardgranits.

Tabelle 3

Verzeichnis der für die qualitative Auswertung
benutzten Spektrallinien

Li	3232,61	6103,64 ³⁾	6707,84 ²⁾	8126,5 Å ¹⁾
Rb	4201,85	7800,23 ¹⁾	7947,60 ¹⁾ Å	
Cs	8521,11 ¹⁾	8943,50 ¹⁾ Å		
Be	2348,61	3321,34 Å		
Sr	4077,71	4607,33 ³⁾ Å		
Ba	2304,24	2335,27	3071,59	4554,04 Å ³⁾
Sc	3911,81	4023,69	4246,83 Å	
Y	3242,28	3710,29	4374,94 Å	
La	3337,49	3949,11	3988,52	4333,74 Å ⁴⁾
Zr	3391,98	3438,23 Å		
V	3183,41/83,98/85,40		4379,24 ³⁾	4384,72 Å
Cr	4254,35	4274,80	4289,72 Å ³⁾	
Mo	3170,35	3193,97	3208,83 Å	
W	2896,45	2946,98 Å		
Co	3405,82	3453,51 Å		
Ni	3050,82	3414,77 Å		
Cu	3247,54	3273,96 Å		
Ag	3280,68	3282,89 Å		
Zn	3345,02	3345,57 Å		
Cd	2288,02 Å			
B	2496,78	2497,73 Å		
Ga	2943,64	4172,06 Å		
In	3039,36	3256,09 Å		
Tl	2767,87	5350,46 Å		
Ge	2651,18	2651,58	3039,06 Å	
Sn	2839,99	2863,33	3175,02	3262,33 Å
Pb	2833,07	4057,82 ⁴⁾ Å		
As	2288,12	2349,84 Å		

Wellenlängen nach Saidel-Prokofiev-Raiski 1955.

1) Aufnahmen mit Agfa-Platten Infrarot 850 hart und 800 hart.

2) Aufnahmen mit Agfa-Infrarot-Platten 750 hart.

3) Aufnahmen mit Agfa „Rot-Extra-Hart“-Spektralplatten.

4) Aufnahmen mit Agfa „Blau-Extra-Hart“-Spektralplatten.

Die nicht näher bezeichneten Spektrallinien wurden mit dem UV-Spektrographen unter Verwendung von Agfa Spektralplatten Blau-Extra-Hart oder Blau hart erfaßt.

Tabelle 4

Verzeichnis der analysierten variskischen und prae-variskischen Granite und Granodiorite (regional-geologisch geordnet)

Geologische Situation, Gestein (Probennummer) und Aufschluß, in dem die Probenentnahme erfolgte

I. Schwarzbürger Sattel (Alter der granitischen Gesteine nach F. Deubel 1927, v. Gaertner 1933).

Postalgonkisch-prätremadozische Granite des synorogenen assyntischen Magmatismus

1. Milchberg bei Großbreitenbach (Blattgrenze der geol. Spezialkarten Königsee/Großbreitenbach)
2. Amseltal bei Katzhütte (Blatt Großbreitenbach)
3. Heckenberg im Schwarzatal SW Meuselbach (Blatt Großbreitenbach)
4. Schmiedebacher Kopf SW Masserbrück (Blatt Großbreitenbach)
5. Feldweg 250 m SW Hinterod (Blatt Eisfeld)
6. Steinberg bei Glasbach mittleres Schwarzatal (Blatt Königsee)

Porphyroidische Gesteine des subsequenten assyntischen Magmatismus

7. Steinbruch Barentiegel im Katzetal (Blatt Großbreitenbach)
8. Steinbruch am Ausgang des Apelsbachtals (Blatt Großbreitenbach)
9. Steinbach/Katzhütte (Blatt Großbreitenbach)
10. Häderbach/Katzhütte
11. Straße von Ölze nach Großbreitenbach
12. Langenbach (Blatt Steinheid)

II. Thüringer Wald

Glimmerarmer Granit

13. Großer Burgberg NO Neustadt (Blatt Masserberg)

Ilmtal — Suhler Granit

14. Bahneinschnitt im Ilmtal südlich vom Schneidemüllerskopf (Blatt Ilmenau)
15. Ehrenberg bei Ilmenau

Hornblendegranit

16. Steinbruch Struth/Suhl

Granit von Schmiedefeld

17. Teufelsloch (Blatt Suhl)

Biotitgranit

18. Aufschluß SO-Eingang Bischofsrod im „Kleinen Thüringer Wald“

III. Ruhlaer Sattel

Biotitgranit

19. Gerberstein (Blatt Ruhla)

Granit von Herges-Auwallenburg

20. Herges - Voigtei / Trusetal Ortsausgang nach Brotterode (Blatt Schmalkalden)

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Geologische Situation, Gestein (Probennummer) und Aufschluß, in dem die Probenentnahme erfolgte

Gneisartig deformierter Granit

21. Oberer Lauchgrund WSW Friedrichroda (Blatt Waltershausen — Friedrichroda)

Metagranitischer Chlorit-Epidot-Oligoklas-Gneis¹⁾

22. Steinbruch westlich Mittlerer Beerberg

Metagranitischer Biotit-Oligoklasgneis¹⁾

23. Steinbruch Schmalwasserstein (Blatt Ruhla)

IV. Thüringisches Schiefergebirge

Henneberg-Pluton: Großer Steinbruch NNW Wurzbach (Blattgrenzen Probstzella/Lehesten/Liebengrün/Lobenstein)

24. blauer Biotitgranit

25. roter Muskowitgranit

Silberberggranit

26. Steinbruch im Sormitztal

Feinkörniger Granit

27. Helmsgrün bei Wurzbach (Blatt Lobenstein)

28. Döhlen bei Leutenberg (Blatt Probstzella)

V. Hirschberg — Gefeller Nebensattel

Hirschberger „Gneis“

29. Steinbruch im Weidenbachtal 150 m nördl. der Straße Dobareuth — Hirschberg, gegenüber dem Hochgericht (Blatt Hirschberg a. d. Saale)

30. Gefell, Westhang des Mühlberges

Rosenbühlgestein

31. Steinbruch auf dem Gefeller Rosenbühl östlich der Straße Schleiz — Gefell

„Graphophyrgranite“ (alle Vorkommen auf Blatt Gefell)

32. Hoher Bühl westlich Rothenacker, ehemalige Sandgrube am S-Hang

33. Galgenpöhl östlich Mißlareuth

34. Sandgrube Hohes Holz westlich Grobau

35. Aufschluß SO der Straße Reuth — Gefell 50 m vor der Einmündung des Weges nach Spielmes

36. Schönbühl SW Stelzen

37. Höhe 550,1 westlich Tobertitz NO der Gallingleite

38. Katzenhübel SSO Bahnhof Reuth

Granit von Sparnberg — Pottiga

39. Bohrung Saalgut 1

VI. Ostthüringischer Hauptsattel

Graphophyrgranite und Granitporphyre („Porphyroide“) der assyntischen (?) Orogenese

40. Bretmühlenporphyroid Felsgrat am Eselsrücken SW der Bretmühle

¹⁾ Nach K. H. Scheumann und M. Koch metamorphe assyntische Granite.

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Geologische Situation, Gestein (Probennummer) und Aufschluß, in dem die Probenentnahme erfolgte

41. Silberbergporphyroid Hirschwudelsteinbruch im Quirltal westlich Greiz, Straße nach Zeulenroda
42. Silberbergporphyroid Steinbruch unterhalb der „Teufelskanzel“ NW Greiz
43. SW-Abhang des Sauberges im Elstertal
44. Steinbruch hinter der ehemaligen Jahnschen Fabrik an der Göltzschtalbrücke bei Netzschkau

VII. Erzgebirge

Bergener Granit

45. Steinbruch Trieb (Blatt Oelsnitz — Bergen)

Feinkörniger Bergener Granit

46. Felsen an der Straße von Bergen nach Werda an der Einmündung des Weges zur Talsperre (Blatt Oelsnitz — Bergen)

Porphyrischer Biotitgranit von Kirchberg

47. Steinbruch Schützenhöhe nördlich Kirchberg (Blatt Oelsnitz — Bergen)
48. Steinbruch Röthenbach-Wildenau (Blatt Auerbach — Lengenfeld)

Feinkörniger Nachschubgranit

49. Steinbruch Saupersdorf (Blatt Kirchberg — Wildenfels)

Eibenstocker Granit

Turmalingranit

50. Steinbruch Hirschknochen an der Sosatalsperre (Blatt Eibenstock — Aschberg)
51. Steinbruch Blauenthal (Blatt Schneeberg — Schönheide)

Feinkörniger Turmalingranit

52. Steinbruch Bühelberg / Eibenstock (Blatt Schneeberg — Schönheide)

Feinkörniger Granit

53. Steinbruch Hirschknochen / Sosatalsperre (Blatt Eibenstock — Aschberg)

Biotitgranit

54. Steinbruch der Steinwerke zu Schneeberg/Oberschlema (Blatt Kirchberg — Wildenfels)

Zweiglimmergranit

55. Rockelmann Anhöhe/Schwarzenberg (Blatt Schwarzenberg)

Rotgneise (nach K. H. Scheumann metamorphe praevariskische Granite)

Grobflaseriger Augengneis

56. Totenstein/Schwarzenberg

Gneis (mgn)

57. Bruch am Westhang des Marterberges bei Pobershau östlich Marienberg (Blatt Zöblitz)

Plattengneis (gn γ)

58. Steinbruch Tietze südlich Oberansprung (Blatt Zöblitz)

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Geologische Situation, Gestein (Probennummer) und Aufschluß, in dem die Probenentnahme erfolgte

Granit von Geyer—Ehrenfriedersdorf

59. Steinbruch hinter den Greifensteinen (Blatt Geyer — Ehrenfriedersdorf)

60. Pinge zu Geyer

61. Wiesenbad im Zschopautal (Blatt Marienberg — Wolkenstein)

Biotitgranit von Bobritzsch-Naundorf

62. Steinbruch Räntzsch (Blatt Freiberg)

Granit von Schellerhau

63. Steinbruch SO Oberbärenburg an der Straße von Dippoldiswalde nach Altenberg)

64. Steinbruch westlich des Rüstmeisterberges (Blatt Altenberg)

Zinngranit von Altenberg

65. Altenberger Pinge (Blatt Altenberg — Zinnwald)

VIII. Elbtalzone**Dohnaer Granodiorit** (Alter nach Ebert und Pietzsch assyntisch)

66. Schloßmühle im Sürßengrund

67. Felsen im Bahratal an der Straße Friedrichswalde nach Zehista (Blatt Pirna)

Hornblendebiotitgranit

68. Bahneinschnitt am km-Stein 8,6 an der Straße von Altenberg nach Weesenstein (Blatt Pirna)

Hornblendesyenit

69. Plauenscher Grund bei Dresden

Meißener Hauptgranit

70. Gasern Steinbruchsgelände an der Elbe (Blatt Meißen)

Riesensteingranit

71. Meißen

Biotitgranit von Markersbach

72. Steinbruch nördlich Markersbach (Blatt Berggießhübel)

73. Steinbruch am Ortsausgang nach Hellendorf

Turmalingranit von Gottleuba

74. Steinbruch Cratza bei Markersbach im Bahratal (Blatt Berggießhübel)

75. Tannenbusch am Ortseingang Gottleuba (Blatt Berggießhübel)

Turmalingranit von Miltitz

76. Verfallener Steinbruch am Ostufer des Triebischbaches gegenüber Kalkwerk Miltitz (Blatt Meißen)

Laaser Biotitgranodiorit (assyntisches Alter nach Pietzsch und Ebert)**Richtungslos körnig**

77. Steinbruch Leisnitz nördlich Oschatz (Blatt Wellerswalde — Klingenhain)

78. Laasberg nördlich Liebschütz (Blatt Wellerswalde)

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Geologische Situation, Gestein (Probennummer) und Aufschluß, in dem die Probenentnahme erfolgte

Gestreckter Granodiorit

79. Burschenberg SW Cavertitz

80. Steinbruch an der Försterei Laas

Gneisähnlicher Granodiorit

81. Grüner Berg bei Saahlassan (Blatt Riesa — Strehla)

82. Hutberg östlich Klingenbain (Blatt Riesa — Strehla)

IX. Granulitgebirge

Granit von Mittweida

83. Steinbruch Loeffler Niederaltmittweida (Blatt Mittweida — Taura)

Granit von Berbersdorf

84. Granitbruch Berbersdorf

X. Lausitzer Massiv

Lausitzer Biotitgranodiorit

85. Klosterberg Demitz-Thumitz (Blatt Bischofswerda)

86. Steinbruch Ruhebänke nördlich Sebnitz (Blatt Sebnitz)

87. Steinbruch der Ostsächsischen Natursteinwerke Schönbach SW Löbau (Blatt Neusalza)

88. Granitwerk I Kindisch (Blatt Pulsnitz)

89. Steinbruch am km-Stein 30,0 der Autobahn Pulsnitz — Bautzen (Blatt Pulsnitz)

90. Steinbruch A. Niethe Häslich (Blatt Kamenz)

Porphyrischer Granodiorit

91. Wiesa bei Kamenz (Blatt Kamenz)

Seidenberger (Ostlausitzer) Granodiorit (assyntisches Alter nach Ebert)

92. Kreuzberg/Jauernick (Blatt Görlitz)

93. Krensberg östlich Reichenbach (Blatt Görlitz)

94. Steinbruch im Steinbachtal nördlich Bernstadt (Blatt Löbau)

Hornblendeführender Biotitgranodiorit

95. Quirlberg bei Wiesa NW Görlitz (Blatt Horka)

Stolpener Stockgranit

96. Bockmühle bei Polenz (Blatt Stolpen)

97. Aufschluß hinter roter Hütte an der Straße Cunnersdorf — Polenz

Königshainer Stockgranit

98. Steinbruch Scheffelstein bei Königshain (Blatt Görlitz)

99. Steinbruch Schoorstein bei Wiesa (Blatt Horka)

Rumburger Granit

100. Steinbruch Rosental bei Hirschfelde

101. Adamstein im Neißetal (Blatt Hirschfelde)

XI. Harz und Kyffhäuser

Brockenmassiv

Grobkörniger Granit der Randzone

102. Steinbruch im Knapsholz an der Bahnlinie Schierke — Drei-Annen-Hohne (Blatt Elbingerode)

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Geologische Situation, Gestein (Probennummer) und Aufschluß, in dem die Probenentnahme erfolgte

Mikropegmatitischer Granit, z. T. drusig

103. Tal der Kalten Bode zwischen Schierke und Elend. Steinbruch an der Bodebrücke, linkes Ufer

Drusenreicher Mikropegmatitgranit

104. Steinbruch unterhalb der Schnarcherklippen

Augitgranit

105. Hohnstein

Kerngranit

106. Schneeloch (Blatt Harzburg)

Rambergpluton

Porphyrtiger Zweiglimmergranit

107. Viktorshöhe (Blatt Harzgerode)

Ilsesteingranit

108. Felsen unterhalb der Paternosterklippe (Blatt Harzburg)

Kyffhäusergranit

109. Steinbruch im Borntal (Blatt Kelbra)

XII. Fichtelgebirgsgranite

Zwei-Glimmergranit

110. Capellenberg bei Adorf

111. Epprechtstein

Kösseinegranit

112. Luisenburg

Geologische Situation und Altersverhältnisse der einzelnen Gesteine

I. Die Granite des Schwarzbürger Sattels

werden in den Erläuterungen der Blätter Königsee, Eisfeld und Großbreitenbach von H. Loretz als „Einlagerungen von gneis- und granitartigen Gesteinen (γ) in älteren Schiefen von phyllitischem Aussehen (p)¹⁾ bzw. in halbphyllitischen, halbblastischen Schiefen (pcb)²⁾“ bezeichnet.

Eine eingehende Diskussion der Altersverhältnisse findet man in F. Deubels Studie über die orogenetischen und magmatischen Vorgänge im Paläozoikum Thüringens (1927). Der Grad der tektonischen Beanspruchung sowie die gleichartige Verformung der metamorphen Nebengesteine zwingt zur Annahme praevariskischen Alters. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Proben des Milchberggranits aus der metamorphen Kernserie des Sattels sowie aus dem (?) Praekambrium der näheren Umgebung von Katzhütte im oberen Schwarzatal entnommen (Amseltal,

¹⁾ Metamorphe Kernserie im heutigen Sinne.

²⁾ (?) Praekambrium des Schwarzbürger Sattels.

Heckenberg, Masserbrück). Diese Gesteine sind durchweg tektonisch beansprucht. Ganz im Gegensatz dazu zeigt der Granit von Glasbach — Mankenbach nur geringe Kataklyse. Eine eingehende petrographische Beschreibung der Gesteine veröffentlichte H. R. von Gaertner (1932). In dieser Arbeit werden auch Analysen des Glasbacher Granits und vom geschieferten, grünen Granit des Steinbruches am Ausgang des Amselbachtals veröffentlicht. Vom Milchberggestein wurde 1957 eine Analyse durch W. Cebulla im Jenaer Institut angefertigt.

Die Granite des Schwarzburger Sattels werden — „postalgonkisch-*praetremadozisch*“ — zum synorogenen Magmatismus der assyntischen Ära gestellt (H. Stille 1946). In der gleichen Sattelanlage finden sich in den sog. Porphyroiden Vertreter des subsequenten assyntischen Magmatismus (H. Stille l. c.).

1909 veröffentlichte A. Johnsen eine petrographische Beschreibung. K. H. Scheumann (1924), F. Deubel (1927) und H. R. von Gaertner (1933) beschäftigten sich mit der zeitlichen Eingliederung. Diese Ergußgesteine sind nach von Gaertner jünger als die Granite, da im Glasbacher Granit ein Porphyroid als Gang aufsetzt.

II. Die Granite des Thüringer Waldes

Der Ilmtal — Suhler Granit oder Hauptgranit des mittleren Thüringer Waldes bildet heute — meist tiefgründig verwittert — das Liegende der Rotliegendserie. Merkwürdigerweise sank also die intramontane Senke im Bereich eines Granitplutons ab.

Die Probeentnahmen erfolgten im Steinbruch Struth bei Suhl, am Ehrenberg bei Ilmenau in Nähe des Kontakts sowie am Bahneinschnitt südlich des Schneidemüllerskopfes im Ilmtal. Im südlichen Vorfeld des Thüringer Waldes ist im Wellenkalkhorizont der variskische Suhler Granit an einer Störungszone erneut angeschnitten. Näheres über tektonische Einzelheiten ist bei H. Weber (1956, S. 168) zu finden. Die Entnahmestelle liegt hier am SO-Ausgang von Bischofsrod.

Bis 1956 war eine moderne petrographische Bearbeitung des Ilmtal — Suhler Granits nicht durchgeführt worden. Auch lagen keine Analysen der Gesteine vor. Mit der Tektonik befaßt sich eine Arbeit von Bankwitz-Kaemmel (1957).

Der Burgberg-Granit ist ein im NW-Teil des Blattes Masserberg anstehendes glimmerarmes, feinkörniges Gestein. Fleischroter Orthoklas bedingt die Färbung. Örtlich auftretende granophyrische Verwachsung von Quarz und Feldspat könnte (A. Schüller, 1949, S. 41) auf eine Verwandtschaft zu den praevariskischen Gliedern von Hirschberg — Gefell — Reuth hindeuten. Violetter, blaugrüner oder grüner Flußspat kommt teils trumförmig, teils gangförmig im Granit vor. Der geologische Bearbeiter von Blatt Masserberg, H. Loretz, sah das Gestein als nachunterkarbonisch an:

„Das Aufdringen des granitischen Magmas in seine Lage zwischen dem Schiefer kann erst erfolgt sein, nachdem die Schiefer-schichten aufgerichtet, gefaltet und gefältelt waren; dieser letztere Vorgang hat, wie sich aus dem Verhalten des Schiefergebirges in seiner Gesamtheit ergibt, erst nach Abschluß der Kulmzeit seinen Abschluß erreicht: unser Granit ist daher jünger als Kulm. . . . Andererseits dürfte er etwas älter sein als unsere dem Rotliegenden angehörenden Porphyre und Porphyrite, und vielleicht dem Beginn der Periode des Rotliegenden angehören“ (1906, S. 24).

III. Ruhlaer Sattel

Das Bild der Geologischen Spezialkarte der Blätter Wutha und Ruhla (Brotterode) erfuhr 1939 eine grundlegende Umgestaltung. Es gelang W. Koch in gneisartig deformierten Gesteinen Relikte granitischer Gesteine festzustellen. Unter Berücksichtigung der Anschauungen K. H. Scheumanns kann als sicher gelten (vgl. auch A. Schüller, 1949, S. 29—37), daß in den Chlorit-Epidot-Oligoklasgneisen und Biotit-Oligoklasgneisen alte assyntische (?) Granite vorliegen.

Der Ruhlaer Hauptgranit (Gerberstein) sowie der offensichtlich identische Trusetalgranit (Herges) wurde stets in die variskische Ära gestellt.

IV. Die Granite des Ostthüringischen Schiefergebirges

Über diese Gesteine sind wir durch Arbeiten des Mineralogischen Instituts Jena gut unterrichtet. Dies trifft besonders für die Gesteine des Hennebergplutons bei Wurzbach zu (H. Neuhaus, 1943, E. Voigt, 1940). Auf eine Diplomarbeit von E. Schröter (Berlin 1953) folgte eine eingehende quantitative optische Analyse durch H. Voigt, Jena.

H. Neuhaus berücksichtigte in ihrer Dissertation auch den Spurenelementgehalt. Es wurden jedoch lediglich die Elemente Cr, V, Li, Be und Ni festgestellt.

Besonders bemerkenswert sind die durch F. Heide (1953) festgestellten Vorkommen seltener Berylliumminerale (Milarit, Bavenit, Bertrandit). Zinnstein wurde auf dem Henneberg wie auch in den übrigen Thüringer Graniten noch nicht gefunden. Das Vorkommen von Zinn konnte jedoch im Rahmen der vorliegenden Untersuchung erstmalig sichergestellt werden. Es muß bei der Auswertung der folgenden Ergebnisse berücksichtigt werden, daß bei der Bildung des roten Henneberggranits hydrothermale Einflüsse wirksam waren und der Silberberggranit im Sormitztal von einem Arsenkies führenden Erzgang durchzogen wird.

Der nur wenige Kilometer südlich vom Henneberg anstehende Granit von Helmsgrün, ein feinkörniges Gestein; konnte nur einigermaßen frisch durch Zerschlagen von Wollsäcken erhalten werden. Die gleiche tekto-

nische Lage macht variskisches Alter sehr wahrscheinlich. Das Alter des Hennebergplutons läßt sich recht gut fixieren: Die Kontaktmetamorphose der unterkarbonischen Schieferhülle ist ein klassisches Beispiel und durch E. Zimmermann bereits frühzeitig beschrieben worden.

Ein kleines Granitvorkommen bei Leutenberg, nordwestlich Döhlen, war in den letzten Jahren mehrfach Teilziel petrographischer Exkursionen des Mineralogischen Instituts Jena. Über den Chemismus wird in Kürze eine Analyse veröffentlicht werden.

V. Die praevariskischen Magmatite des Hirschberg — Gefeller Nebensattels

Eine weitere Gruppe praevariskischer Granite (K. H. Scheumann 1924, R. Hohl 1933, R. Eigenfeld 1938, A. Schüller 1949, K. Pietzsch 1956) hat ihre Vorkommen im Bereich der Kartenblätter Hirschberg a. d. Saale und Gefell.

Auf Blatt Hirschberg und im Raum Gefell — Dobareuth findet man — von den geologischen Bearbeitern E. Zimmermann und E. Weise mit Gh δ bezeichnet — einen gneisartig deformierten Granit („Hirschberger Gneis“). G. Berg führte 1907 eine erste petrographische Bearbeitung durch. K. H. Scheumann (1924) faßte diesen Granit mit den „Porphyroiden“ von Greiz und Netzschkau sowie granitischen Gesteinen der Zwischengebirge von Münchberg, Wildenfels und Frankenberg zu einer praevariskischen Gruppe zusammen und deutete den Hirschberger Granit als oberflächennah erstarrtes Gestein. Wesentlich für die Alterseinstufung ist das Vorkommen von Geröllen des Hirschberger Gesteins und der Granite von Gefell — Reuth — Tobertitz in Schichten des Oberdevons und Kulms.

Die Magmatite im Raum Gefell — Reuth wurden von E. Weise und E. Zimmermann (1915) als „granitführende bis rein granitische Konglomerate“ — c1g — („Granitgrauwacke“ Liebes) kartiert und in die Abfolge des unteren Kulm gestellt. Bereits 1924 wurden durch F. Kossmat, K. Pietzsch, E. Weise, W. Paekelmann und A. Wurm sowie bis 1933 durch R. Hohl mehrere dieser „Konglomerate“ als anstehende Magmatite erkannt und von R. Hohl (1933) als „Granitoide“ bezeichnet (= „kataklastische granitische bis granitporphyrische Gesteine“).

R. Eigenfeld (1938) klärte das Verhältnis der anstehenden Granite zu den Oberdevon- und Kulm-Konglomeraten.

Eine Sonderstellung nimmt innerhalb dieser metamorphen Granitgesteine das sog. „Rosenbühlgestein“ — c1w der geologischen Spezialkarte — ein. Die petrographische Deutung unterlag bereits mannigfachem Wandel. C. F. Naumann bezeichnete es als Gneis. E. Zimmermann vermutete einerseits in den feinkörnigen Gesteinen der beiden

Rosenbühle Keratophyre, entschied sich andererseits für folgende Formulierung:

„Seine Bezeichnung und Darstellung auf der Karte als Sediment (und zwar dann als Grauwacke) war nach langem Schwanken erfolgt, teils weil in dem großen Wegeschotterbruch am Tannaer Rosenbühl trotz vorherrschender petrographischer Einheitlichkeit doch ein paar schichtähnliche abweichende Einlagerungen vorkommen, teils weil ein ihm ähnliches Eruptivgestein aus meinem ganzen übrigen thüringisch-vogtländischen Aufnahmegebiet nicht bekannt ist, dagegen der Culm unseres Blattes, wie die Granitgrauwacke und der Lohmenquarzit zeigt, zu absonderlichen Ausbildungen geneigt zu sein schien.“ (Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen, Blatt Gefell 1915, S. 57.)

K. H. S c h e u m a n n stellte das Problematikum — „feldspatreiches, gut charakterisiertes Spaltungsprodukt“ — 1932 ohne nähere Begründung zur praeariskischen Gruppe.

Bereits qualitative Spektralaufnahmen ermöglichten es, eine endgültige Einordnung des „Rosenbühl-Problematikums“ vorzunehmen.

VI. Die Magmatite des Ostthüringischen Hauptsattels

Im Kern des Sattels finden sich, offenbar nicht nur im Liegenden des Hirschsteinquarzits, teils feinkörnige, teils massige, hell- bis dunkelgraue, zum Teil gelblich oder olivgrün gefärbte Gesteine, von K. A. L o s s e n als Porphyroide bezeichnet. K. H. S c h e u m a n n plädierte 1924 für nahe Verwandtschaft oder Identität mit den praeariskischen Graniten von Hirschberg — Gefell (l. c., S. 14).

Gleichfalls sprach er sich für die Zusammenfassung der Porphyroide des Schwarzburger Sattels und der des Ostthüringischen Hauptsattels zu einer Gruppe aus (l. c., S. 12).

A. G r a u p n e r (1930) verdanken wir eine petrographische Beschreibung der ostthüringischen Porphyroide. Er faßt die auf der Geologischen Spezialkarte unterschiedenen Gesteine des Silberberges und der Bretmühle zusammen und beschreibt das flaserig schieferige Sauberg-Porphyr oid als „Endglied der Reihe zunehmender Kataklase“.

R. E i g e n f e l d (1938) untersuchte das Verhältnis der anstehenden Magmatite zu den entsprechenden Geröllkomponenten der benachbarten Sedimentserien.

Das anstehende Gestein hinter Jahns Fabrik an der Göltzschtalbrücke — zur Netzschkauer Scholle gehörend — wurde neben Proben der Silberberg- und Bretmühlporphyroide auf seinen Spurenelementgehalt untersucht. G. H e m p e l ordnet die zur Bildung der Porphyroide erforderliche „Magnenwanderung nach Ablagerung der Frauenbachschichten, aber vor dem Oberdevon“ ein (1958, S. 58).

VII a. Westerzgebirgische Granite

Von den klassischen variskischen Plutonen — Bergen, Kirchberg und Eibenstock — wurden neun Proben untersucht. Im Sinne E. O. Teu-
s ch e r s fanden Berücksichtigung: der normale Hauptgranit (die Proben
Trieb/Bergen, modifizierter Hauptgranit nach Teu s c h e r, 1935,
Schützenhöhe/Kirchberg und Röthenbach), der autometamorphe Haupt-
granit (Turmalingranit vom Hirschknocken und Steinbruch Blaumental)
und der aplitische Nachschubgranit (feinkörniger Kirchberger Granit/
Saupersdorf, Büchelberg/Eibenstock, feinkörniger Granit Sosatalsperr).

Moderne petrographische Bearbeitungen und tektonische Analysen
der westerzgebirgischen Granite führten W. Höpfner (1927), E. O.
Teu s c h e r und E. Puffe (1938) durch. A. Watznauer sieht
(1954) die votgländisch-westerzgebirgischen Granite als Teile einer weit
nach Westen und Osten reichenden Granitplatte an.

VII b. Variskische und praevariskische Granite
des mittleren und östlichen Erzgebirges

Es wurden Proben der jungen Zinngranite von Geyer, Ehrenfrieders-
dorf, Wiesenbad im Zschopautal, Schellerhau und Altenberg sowie der
im Zentrum der Freiburger Gneiskuppel aufsetzende Biotitgranit von
Bobritzsch — Naundorf untersucht.

K. H. Scheumann konnte den Nachweis erbringen, daß die
Roten Gneise des Erzgebirges von borreichen Biotitgraniten einer vor-
variskischen Gebirgsbildung abzuleiten sind. Drei typische Gesteine, die
in Aufschlüssen gesammelt wurden, aus denen auch Scheumann
seine Belegstücke bezog, wurden auf ihren Spurenelementgehalt unter-
sucht. Besonders interessant ist eine Gegenüberstellung des variskischen
Schwarzenberger Zweiglimmergranits und des Augengneises vom Toten-
stein: Der junge Granit sitzt zur Hälfte in dem Rotgneis.

VIII. Elbtalzone

Die granitischen Gesteine der Elbtalzone sind in den Jahren 1929
bis 1956 Ziel umfangreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem „... stößt
der Versuch, alle Daten zu einem widerspruchsfreien tektonischen Bild
zusammenzufügen, zwangsläufig auf Schwierigkeiten...“ (K. Schmidt,
1956, S. 39).

Besonders umstritten ist das Alter der Elbtal-Granodiorite. Der
Dohnaer Granodiorit ist „in der sudetischen Phase der variskischen
Orogenese tektonisch beansprucht worden, also älter als diese und als
praevariskisch, wahrscheinlich als assyntisch anzusehen“ (K. Pietzsch,
1951, S. 87).

Diese Alterseinschätzung betrifft ein mittel- bis grobkörniges Gestein,
dessen Minerale teilweise Paralleltexur zeigen und in dem Kataklas-

ausbildung häufig beobachtet werden kann. Es grenzt an die Weesensteiner Grauwackenformation, die es kontaktmetamorph verändert hat. Eingehende petrographische Beschreibungen veröffentlichten E. Tröger 1929, H. Ebert 1943 sowie K. Schmidt 1956.

Im Gebiet nördlich Oschatz bei Clanzschwitz findet man einen Komplex metamorpher Gesteine, die große Ähnlichkeit mit der letztgenannten Grauwackenformation zeigen. Sie bilden das Nebengestein eines Biotitgranodiorits, der besonders gut im Raum Leisnitz — Laas aufgeschlossen ist.

Gallwitz (1935) nahm einen einheitlichen Pluton zwischen Dohna — Niedergrund und Laas an.

Dagegen bestreiten E. Tröger (1934) und H. Ebert (1943) eine Zusammengehörigkeit beider Gesteine.

K. Schmidt (1956) faßt die Elbtalgranodiorite als spätektonische variskische Plutone auf. Seine Auffassung entspricht damit der Ansicht von H. Gallwitz. Schmidt zweifelt die assyntische Platznahme des Dohnaer Gesteins an und verweist auf das Fehlen des Auftretens klastischer Komponenten des Granodiorits in paläozoischen Gesteinen sowie auf das Fehlen syntektonischer Einförmigkeit. Er erklärt die bestehenden strukturellen und geringfügigen stofflichen Unterschiede bedingt durch die besondere tektonische Situation im Elbtal.

„Der Laaser Granodiorit ist am Ende der sudetischen Hauptfaltung intrudiert und dadurch zum Teil kataklastisch und mylonitisch umgewandelt“ (K. Schmidt).

Ferner wurden Proben folgender Gesteine der Elbtalzone in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt: der Weesensteiner Hornblendegranit, der Syenit des Plauenschen Grundes bei Dresden, der grobporphyrische Meißener Hauptgranit im Elbtal sowie der junge, tektonisch unbeeinflusste Stockgranit vom Riesenstein. Das variskische Intrusionsalter dieser Vertreter des Meißener Granit/Syenitmassivs ist unbestritten.

Pneumatolytisch beeinflußt ist der Markersbacher Biotitgranit. Sein diskordantes Eindringen in das tektonisch gestörte Elbtalschiefergebirge spricht für spätektonische variskische Platznahme.

Umstritten ist das Alter der Intrusivkörper eines nach dem Städtchen Gottleuba benannten Turmalingranits. Diese Gesteine sind stark kataklastisch deformiert. K. Pietzsch (1951, S. 84) vermutet ein spätes Glied des assyntischen Vulkanismus. Eine andere Deutung beschreibt A. Watznauer (1954).

In gleicher Weise ungeklärt erscheint im Schrifttum das Verhältnis der Elbtalgranodiorite von Dohna und Laas zu den granitischen Gesteinen der Lausitz. H. Ebert (1953) teilte auf Grund des mikroskopischen Erscheinungsbildes den bis zu diesem Zeitpunkt als einheitlich angesehenen Lausitzer Hauptgranit in einen Westlausitzer Granodiorit und den „Seidenberger Granodiorit“. Er beschrieb weitgehende Übereinstimmung zwischen diesem Seidenberger Granodiorit und dem Gestein

von Dohna/Niederseidewitz und konstruierte das Bild räumlich getrennter Teile einer ursprünglich einheitlichen Intrusion, des Dohna — Seidenberger Granodiorits.

E. Tröger (1930) hatte nach eingehender vergleichender Diskussion der chemischen Gesteinsanalysen eine Verwandtschaft der Gesteine von Dohna — Niedergrund und des Lausitzer Granits verneint.

Eine 1955 von G. Möbus im Ostteil der Lausitz durchgeführte petrographische und tektonische Analyse erbrachte schwerwiegende Bedenken gegen eine Trennung des Lausitzer Granitmassivs in zwei altersverschiedene Plutone. Dies bewog K. Schmidt zum Anschluß des Dohnaer Plutons als „tektonische Facies“ an den einheitlich zusammengesetzten Lausitzer Granodiorit.

IX. Granulitgebirge

Der sächsische Granulitkörper, dessen genetische Deutung als Einheit verschiedenartiger Tektonite wir den umfangreichen Arbeiten K. H. Scheumanns und seiner Schüler verdanken, wird durchsetzt von echt granitischen Nachschüben, deren variskisches Alter zur Zeit unbestritten ist (Schüller 1948, Pietzsch 1956).

Petrographische, tektonische und mineralparagenetische Studien des Mittweidaer und des Berbersdorfer Granits veröffentlichte F. Schuck.

X. Lausitzer Massiv

Aus diesem Teil des Untersuchungsgebietes wurden typische Vertreter folgender Gesteine analysiert:

(West-) Lausitzer Granodiorit
Seidenberger Granodiorit
Rumburger Granit
Königshainer Stockgranit
Stolpener Stockgranit

Lediglich der Lausitzer Zweiglimmergran(odior)it, nach Eberts Untersuchungen als Granitisationsprodukt von Grauwacken und Schiefern aufzufassen, wurde nicht berücksichtigt.

Das Alter des Lausitzer Granodiorits wurde 1955 auf Grund radioaktiver Altersbestimmungen (H. M. E. Schürmann u. a.) mit 220 Millionen Jahren angegeben. Leider ist der Originalarbeit nicht zu entnehmen, in welchem Aufschluß die Probeentnahme erfolgte. Ferner überrascht folgende Angabe:

„In order to evaluate these determinations, we decided to begin by checking the age-determinations of those rocks of which the age had been proved palaeontologically. Already in 1946 a preliminary research was carried out ... on 40 kg of granite from the Lausitz, E. Germany, the age of which was at that time assumed to be Palaeozoic ...“ (1955, S. 217).

Die Laboratoriumsarbeiten dieser Veröffentlichung begannen 1946 im Mining Department zu Delft. Drei Jahre vorher war die bis heute umfassendste petrographische Bearbeitung der Lausitzer Granite veröffentlicht worden. H. Ebert war jedoch keineswegs in der Lage, sichere Aussagen über das Alter der untersuchten Granodiorite zu machen:

„Im übrigen ist sein Alter (das des Lausitzer Granodiorits) bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellbar gewesen“ (l. c., S. 114).

Der mittelkörnige Lausitzer Granodiorit ist ein frisches Gestein, dessen Mineralbestand im wesentlichen Plagioklas, Alkalifeldspat, Quarz und Biotit aufweist. Der K-(Na-)Feldspat ist überwiegend Mikroklin, der fast frei von Albitausscheidungen ist. Im Handstück kann der (West-) Lausitzer Granodiorit nicht vom Seidenberger Granodiorit Eberts und Bergs unterschieden werden. Dieses Gestein führt jedoch meist Orthoklasperthite. Ausführliche petrographische Beschreibungen der Lausitzer Granodiorite sind den Arbeiten von H. Ebert (1943) und G. Möbus (1956) zu entnehmen.

Auf die versuchte Parallelisierung des „Seidenberger Granodiorits“ mit dem Dohnaer Granodiorit und die keineswegs geklärten absoluten und gegenseitigen Altersverhältnisse zum Elbtalzonenkristallin und zum Gestein der westlichen Lausitz wurde bereits hingewiesen. Während ein Teil der Fachkenner für assyntisches Alter eintritt (Ebert, Pietzsch, Schüller), wird von einer anderen Gruppe (Gallwitz, Schmidt, Möbus) variskisches Alter behauptet. Trotz der ersten vorliegenden radioaktiven Altersbestimmung erscheint die Situation keineswegs geklärt. Über die Spurenelementgehalte der Elbtal- und Lausitzgranodiorite wurden bisher keine Untersuchungen durchgeführt.

Die megaskopisch einheitlichen Vorkommen besitzen eine relativ umfangreiche räumliche Ausdehnung. Es war zu vermuten, daß durch exakte quantitative Spurenelementanalyse eine für die vorliegende Untersuchung wesentliche Frage beantwortet werden konnte: Wie groß sind die Schwankungen im Spurenelementgehalt innerhalb eines Plutons?

Weniger im Brennpunkt der Meinungen standen in den letzten Jahren die Granite der Lausitz: das grobkörnige Rumburger Gestein — arm an Biotit und Plagioklas — wird durch einen Gehalt an Blauquarz charakterisiert. Man faßt das Gestein als eine Facies des Isergebirgsgneises auf, was geologisch seine Stellung als praevariskisches Gestein bedeutet.

Die sehr sauren glimmerarmen „Stockgranite“ wurden bereits in den Erläuterungen der geologischen Spezialkarten als nachtektonische variskische Gesteine beschrieben. Da der Königshainer Granit Gesteine des Kulm kontaktmetamorph verändert hat, ist an seinem spätkarbonischen Alter kaum zu zweifeln.

XI. Harzgranite und Kyffhäuserkristallin

O. E. Erdmannsdorfer beschrieb die Gesteine des Brocken- und Rambergmassivs als magmatische Intrusionen. Sie haben die Kulm-

grauwacken als jüngste Schichten dieser Serie kontaktmetamorph verändert. Damit läßt sich beweisen, daß sie unmittelbar nach der sudetischen Phase der variskischen Gebirgsbildung entstanden (W. Schriell 1954, S. 172).

A. Schüller beschäftigt sich 1949 in seiner Abhandlung über die mitteldeutschen Granite auch sehr eingehend mit dem Problem des geologischen Alters der kleinen Granitvorkommen am Kyffhäuser. Unter Hinweis auf gewisse Parallelen zum Ruhlaer Sattel — wie die sehr enge Verquickung heller granitischer Gesteine mit hornblendeführenden dioritischen und amphibolitischen Typen, das weitgehende Fehlen einer dunklen Ganggefölschaft und einer postmagmatischen Erzlagerstättenbildung — wird die Möglichkeit, „daß die Granite des Kyffhäuser keine varistischen magmatischen Intrusionsgranite sind“, von A. Schüller eingehend erwogen.

Die Ergebnisse der qualitativen Spektralanalyse

Erläuterungen zur Tabelle 5

Symbol	Schwärzung der Linie
—	letzte Linie des betreffenden Spurenelements fehlt
((+)) oder .	sehr schwache letzte Linie
(+)	stärkste Analysenlinien schwach oder nur in wenigen Teilspektren vorhanden
+	Hauptnachweislinien deutlich vorhanden
++	Hauptnachweislinien etwas stärker als bei +
+++	Spektrallinien in fast allen Teilspektren; leichtflüchtige Elemente treten in mehreren Teilspektren auf, schwerflüchtige erscheinen mit ihren Spektrallinien bereits in den ersten Spektren bei fraktionierter Aufnahme
++++	Spektrallinien in allen Teilspektren vorhanden, auch Linien geringer Intensität gut sichtbar
+++++	extreme Schwärzung der Linien, höchste Gehalte der Untersuchungsreihe

Die Symbole +', ++', +++' markieren Zwischenstufen der Werte +, ++, +++ und ++++.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erörterung, daß dieser Skala eine gewisse Variationsbreite eingeräumt werden muß. Die Symbole können nur dazu dienen, ein Element innerhalb der untersuchten Serie zu vergleichen.

Die Empfindlichkeit verschiedener Elemente schwankt auch beim Kathodenglimmschichtverfahren in weiten Grenzen. So entsprechen dem Symbol ++++ etwa 120 g Li/t, 1200 g Rb/t, 7 g Be/t, 1200 g Ba/t oder 300 g Sr/t.

Berücksichtigt man dies, so kann durch im gleichen Zeitraum unter entsprechenden Bedingungen aufgenommene Standardproben und durch visuellen Vergleich der Intensitäten bestimmter Spektrallinien von Standards und Granitplatten eine halbquantitative Auswertung vorgenommen werden, deren Ergebnisse oft überraschend gut mit den späteren Resultaten quantitativer Bestimmungen harmonisieren.

Allgemein gilt die Regel, daß Elemente, die nur in wenigen Teilspektren durch die Anwesenheit ihrer Spektrallinien nachweisbar sind, besser abgeschätzt werden können als solche, die man in fast allen Teilspektren findet.

Tabelle 5. Qualitativ festgestellte Unterschiede in

Gestein	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	B
Prävariskische Granite des Schwarzbürger Sattels							
Milchberg Großbreitenbach	(+)	(+)	—	(+)	+++'	++++	(+)
Amselst./Katzhütte	(+)	(+)	—	(+)	+++	+++	(+)
Heckenberg/Schwarzatal	+	(+)	—	(+)	+++	+++	(+)
Schmiedebacher Kopf/Masserbrück	((+))	((+))	—	(+)	++++	+++	
Hinterod/Blatt Einfeld	(+)	++	—	+	++++	++++	
Steinberg/Glasbach	+	++'	—	+	+++	++++	+
„Porphyroide“ des Schwarzbürger Sattels							
Bärenriegel	((+))	+++'	—	+	+++	++++	
Apelsbach	+++	++++	—	++++	++'	++++	
Steinbach/Katzhütte	++	+++	—	++	+++	+++	
Haderbach/Katzhütte	++	++'	—	(+)	+++	+++	
Straße von Ötze nach Großbreitenbach	(+)	—	—	—	—	—	
Langenbach/Steinheid	++'	+++	—	+	+++	++++	
Granite des Thüringer Waldes							
Großer Burgberg/Blatt Masserberg	(+)	++++	—	++++	+	+	(+)
Ilmtal/Schneidemüllers Kopf:							
a) mittelkörniger Granit	+++	++'	+	+	+++	++++	+
b) feinkörniger Granit	+++	++++	+	+++	+++	++++	
Ehrenberg/Ilmenau	+++	+++	+	+	+++	++++	+
Steinbruch Struth/Suhl	++++	+++	+	+	+++	+++	
Biotitgranit Schmiedefeld	+++	+++	+	+	+++	++'	
Bischofsrod	+++	+++	+	+	+++	++++	
Ruhlaer Sattel/Variskische Granite							
Gerberstein	++++	++++	++	+++	+++	++++	+++
Hergesvoigtel/Trusetal	++++	+++	+	++	+++	+++	+++
Oberer Lauchaggrund	++++	++++	++	++	+++	+++	
Prävariskische Granite							
Steinbruch westlich mittlerer Beerberg	++	+	—	+	++'	++++	
Schmalwasserstein/Brotterode	++	+	+	(+)	+++	+++	
Thüringisches Schiefergebirge							
Henneberg roter Granit	++++	+++	++	++++	+++	+++	(+)
blauer Granit	+++	+++	++	+++	+++	+++	(+)
Silberberg	+++	+++	++	+++	+++	+++	
Helmsgrün	+++	+++	—	+++	+++	+++	+
Döhlen	++	++	+	++	+++	+++	++
Nebensattel von Hirschberg-Gefell							
Granit von Sparnberg-Pottiga, Bohrung							
Saalgut	+	++++	++	++++		+	
Hirschberger „Gneis“							
Weidenbachtal	+	+	—	+	+++	+++	—
Mühlberg-Gefell	+	++	—	+	+++	+++	
Rosenbühlgestein	+	+++	+	+	+++	+++	+
„Granitoide“							
Hoher Bühl/Rothenacker	+	++	—	+	+++	+++	
Galgenpöhl/Mißlareuth	+	++	—	(+)	++'	+++	(+)
Hohes Holz/Grobau	+	++	—	+	+++	+++	
Spielmes	(+)	++	—	(+)	+++	+++	
Schönbühl/Stelzen	+	++	—	+	+++	+++	
Tobertitz, Höhe 550,1	+	++	—	+	+++	+++	
Katzenhübel/Reuth	+	++	—	(+)	+++	+++	(+)
„Porphyroide“ des Ostthüringischen Hauptsattels bei Greiz							
Bretmühle	+++	+++	+	++	++	+++	++
Hirschwudel-Steinbruch	+++	+++	—	+	++	+++	++
Teufelskanzel	+++	+++	—	+	++	+++	++
Sauberg/Elstertal	+++	+++	—	+	++	+++	
Göltzschtalbrücke/Netzschkau	++	+++	+	+	+++	++++	
Variskische Granite des Erzgebirges							
Bergener Granit, feinkörnig (Pr. 45)	+++	++++	++	++++	+++	+++	+
Bergener Granit Trieb	+++	+++	++	++++	++	++	
Kirchberger Granitmassiv							
Schützenhöhe	++++	++++	+++	++++	+++	+++	
Rüthenbach/Wildenau	++++	++++	+++	++++	+++	+++	
Saupersdorf	+++	+++	++	++++	++	+++	+

purenelementgehalt mitteldeutscher Granite und Granodiorite

Ga	Sn	Pb	As	Mo	Sc	Y	La	Ce	Nd
+++	—	(+)	—	—	•	+	•	•	—
+++	—	•	—	—	+	+++	+	•	+
+++	—	—	—	—	+	+	•	•	+
+++	—	•	—	—	+	+	•	•	+
+++	—	(+)	—	—	++	+++	+	+	++
++++	+	+	—	+++	•	•	+	•	+
++++	+	•	—	+	++++	++	+++++	+++	++++
++++	+	•	—	—	+	+	+	+	+
++++	•	•	—	—	+	+	+	+	+
++++	—	—	—	•	+	+	+	+	+
++++	+	+	—	+	—	•	•	•	•
+++	—	(+)	—	—	++	+	•	•	•
+++	—	+	—	+	++	+	•	•	•
+++	—	•	—	—	++	+	++	+	—
+++	—	(+)	—	•	+	+	•	•	—
+++	•	+	—	+	+	•	+++	+	+
+++	—	+	—	•	+	•	+++	+	+
+++	—	—	—	—	+	+	•	—	•
+++	—	+++	—	—	+	++	+++	+	++
+++	+	+	—	+	+	•	•	—	—
+++	(+)	+	+	—	+	•	•	•	•
+++	+	(+)	+	—	+	+	•	•	•
+++	•	•	—	—	+	++	+	•	•
+++++	+++++	+	—	—	+	+	+	+	+
+++	—	—	—	—	++	+	+	+	+
+++	—	(+)	—	•	++	++	++	+	+
+++	—	+	—	—	+	+	•	•	•
+++	—	•	—	—	•	+	+	•	+
+++	+	(+)	—	+	++	+	+++++	+++++	++++
+++	•	+	—	—	++	+	+++++	+++++	++++
+++	(+)	—	—	—	+	•	+	•	•
+++	—	•	—	—	•	•	+	•	•
+++	—	++	—	+	+	•	++	++	++
+++	•	++	—	+	+	•	+	+	•
+++	—	—	—	—	+	+	++	++	++
+++	—	•	—	—	+	+	++	+	++
+++	—	+	—	—	+	•	•	•	—
+++	+	++	—	—	+	•	•	•	•
+++	++	++	—	+	+	+	++	+	+
+++	(+)	+	—	+	+	•	•	•	•
+++	(+)	+	—	+	+	•	•	•	•

Gestein	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba
Eibenstocker Granit						
Hirschknochen Sosa	+++'	++++	++	+++++	+	++
Blauenthal	++++'	+++++	+++++	+++++	++	+
feinkörniger Turmalingranit Büchelberg	+++++	+++++	+++'	+++'	++	++
feinkörniger Granit Sosa	+++++	+++++	+++++	++++'	+	+
Biotitgranit Schneeberg	+++	+++	++	+++	+++'	+++++
Zweiglimmergranit Schwarzenberg	+++'	++++	++	++++	++	+++'
Rotgneise						
Augengneis Totenstein	++'	++	(+)	+	+++	+++++
Rotgneis Marterberg	++'	+++	(+)	(+)	++'	++'
Rotgneis Oberansprung	++'	++'	(+)	(+)	++	+
Granit von Altenberg	+++++	+++++	+++	+++	++	+
Greifensteine/Ehrenfriedersdorf	+++++	+++++	+++++	++++'	+	(+)
Pinge zu Geyer	+++++	+++	+++	++	++	++++
Lithionitgranit Wiesenbad	+++++	+++++	+++++	++++'	++	+
Biotitgranit Bobritzsch-Naundorf	+++++	++++'	+++	++	++	+++
Granit von Schellerhaus:						
a) Steinbruch SO Oberbärenburg	++++	++++	+++'	+++	++'	++
b) Rüstmeisterberg	++++	++++	+++'	+++'	++'	++
Elbtalzone (Dohnaer Granodiorit)						
Schloßmühle/Sürßengrund	+	+++	—	+	++++	+++++
Bahratal	+++	+++++	—	++	+++'	+++++
Hornblende-Biotitgranit Weesenstein	++	++'	+	++'	+++++	+++++
Hornblendesyenit Plauen/Dresden	++'	++	.	+++	+++++	+++++
Meißener Hauptgranit Gasern	+++	+++	+	+++	++++'	+++++
Riesenstein Meissen	++++	+++++	+	++++	+++++	+++++
Turmalingranit Markersbach	+++++	+++++	+++	+++++	++	+
Turmalingranit Cratzta	((+))	+++	—	((+))	++	(+)
Turmalingranit Tannenbusch Gottleuba	(+)	+++	—	(+)	+++	+++
Turmalingranit Miltitz	+	++'	—	+	+++'	++'
Laaser Biotitgranodiorit						
Leisnitz/Oschatz	++	+++	—	(+)	++++	+++++
Laasberg/Liebschütz	+++	+++	—	(+)	+++	++
Burschenberg/Cavertitz	++	+++	—	+	+++++	+++++
Försterei Laas	+++	+++	—	(+)	++	+
Grüner Berg/Sahlassan	++	++'	—	+	+++	+++++
Hutberg/Klingenhain	++	++	—	(+)	++	++
Granulitgebirge						
Granit Niederaltmittweida	+++'	++++	++	+++'	+++	+++++
Berbersdorf	++++	++++	+++	++	++	+++
Lausitzer Biotitgranodiorit						
Klosterberg Demitz-Thumitz	+++	+++	+	+	+++	+++++
Ruhebänke Sebnitz	+++'	+++'	+	(+)	+++	+++++
Schönbach	+++	+++	+	+	+++'	+++++
Kindisch/Pulsnitz	+++'	+++'	+	+	+++	+++++
Autobahn km 30,0 Pulsnitz-Bautzen	+++'	+++	+	+	+++	+++++
Häslisch/Blatt Kamenz	+++	+++	+	+	+++	+++++
Porphyrischer Granodiorit Wiesa/Kamenz	+++++	+++++	.	.	+++'	+++++
„Seidenberger“ (Ostlausitzer) Granodiorit						
Kreuzberg/Jauernick	++	++'	.	+	+++	+++++
Kremsberg/Reichenbach	+++	+++	+	+	+++	+++++
Steinbachtal / Bernstadt	+++'	+++'	+	++	+++	+++++
Quirlberg bei Wiesa/Görlitz	+++	+++'	+	++	+++++	+++++
Stolpener Stockgranit						
Bockmühle/Polenz	(+)	++++	+	++'	+	+
Straße Cunnersdorf-Polenz	+	+++	—	+++	++	+
Königshainer Stockgranit						
Scheffelstein	+	+++	—	+++	+++	+++++
Schoorstein/Wiesa bei Görlitz	+	+++	—	+++	+++	+++
Ramburger Granit						
Rosental/Hirschfelde	+	+++'	—	++	+++'	+++++
Adamstein Neißetal	+	+++'	—	++	+++	+++++

setzung)

	Ga	Sn	Pb	As	Mo	Sc	Y	La	Ce	Nd
	++ ['] +++ ['] +++ ['] +++ ['] +++ ['] +++++	(+) ++++ +++ ['] +++ ['] +++ ['] ++++ [']	(+) + . . . +++	- - - - - -	- + . - ++ +	+ . + . .	-	- . ++ +	. + .	- . -
+ +	++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ [']	. +++ +++ +++ + +++ +	. + + + + + - +	- - - - - - - -	+++ - . ++ + . - .	++ ['] . . . ++ .	- - - + +	+ - + +++++	+ - ++++	. + ++++
	+++ ['] +++ [']	+++ +++	++ +	- -	. +					
	++++ +++ ['] ++++ ++++ ++++ ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ ['] ++++ [']	- - - - - ++++ ++++ ++++ -	+ + + + + (+) . . +++	- - - - - - - - -	- - - - - + - - -	+ ['] + ['] + ['] + ['] + ['] +++ ++ + [']	+ ['] + ['] + ['] . - - . .	+ ['] . + +++ + + + + +	++ . + + + + - + + + .	++ . + + + + ['] - + ['] + .
	+++ +++ ['] +++ +++++	. - - -	(+) - ((+)) (+) -	- - - -	- + - -	+ ['] + . ++	. + + ++	+++ + + +++++	++ . + +++	. + + ++
	++ ['] ++ [']	. .	+ ++	- -	. -	+ +	+ .	++ .	++ +	+ ['] .
	+++++ ++++ ['] ++++ ++++ ++++ ['] ++++ ['] ++++	. - . - - - -	+ (+) (+) (+) . (+)	- - - - - -	- - - - - -	+ ['] + ['] + ['] + +	+ ++ ++ + +	+ ['] + + + + +	++ + ['] + + + +	++ + + + +
	+++ +++ +++ +++	- . - -	(+) (+) (+) (+)	- - - -	- + . (+)	+ + ['] + [']	++ ++ ++ [']	++ ++ ++	+ + .	++ + ['] +
	+++ +++	- .	(+) + [']	- -	- -	. +	. .	++ +++	++ +	++ ++
	+++ +++ [']	- -	+ ++	- -	+ ['] +	. + [']	. .	++ .	+ .	+ +
	+ ['] + [']	(+) (+)	++ ++	- -	+ +	+ +	- -	+++ +	++ +	+ ['] +

Gestein	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba
Brockenmassiv						
grobkörniger Granit Knaupsholz	+++'	++++	•	+++'	++++	+++
Mikropegmatitgranit Kalte Bode	++++	++++	+	+++	++++	++'
Schnarcherklippen	++++'	++++'	+	++++	+++	+++
Augitgranit Hohnstein	++++'	++++'	+	++++'	++++	+++
Kerngranit Schneeloch	++	++++	+	+++'		+++
Ramberg						
Zweiglimmergranit Victorshöhe	+++	+++	++	+++	++	++
Ilsesteingranit						
Paternosterklippe	++	+++	—	+++		++'
Kyffhäusergranit						
Borntal	+	+++	—	+		+++
Standard-Granit G I	++	+++	((+))	++'	+++'	+++
Standard-Diabas W I	+	((+))	—	—	+++'	++'
Fichtelgebirge						
Zweiglimmergranit Capellenberg/Adorf .	+++	++++	++'	+++'		•
Zweiglimmergranit Epprechtstein . . .	+++	++++	++	+++		++
Kösseinegranit/Luisenburg	+	+++	+	++'		+++

Quantitatives Arbeitsverfahren

Auch für die quantitativen Aufnahmen diente die Anregung im Gleichstromdauerbogen. Mit Hilfe von beigemischtem NaCl pro analysi oder durch Verdünnung der Gesteinspulver mit Spektralkohlepulver wurde der Abbrand weitgehend stabilisiert.

Das Spektralkohlepulver wurde — einer Anregung von Herrn P e t e r , VEB Schott, folgend — in einem Perlonbeutel durch Zertrümmern spektralrein geglühter Homogenkohlenstäbe erhalten. Besonders bei Verdampfung aus der Kathode (Rb-Bestimmung) verhinderte der im Vergleich zur Anode durch Abfräsen verringerte Träger-Elektrorendurchmesser das Wandern des Brennflecks. Folgende Elektrodenformen wurden im wesentlichen bevorzugt:

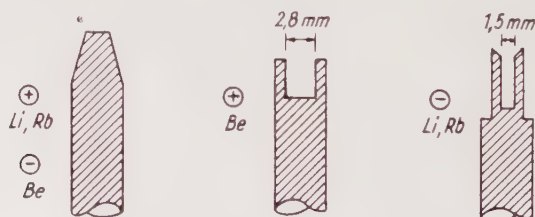


Abb. 2

Eine homogene Ausleuchtung des Spaltes — Abbildung der Lichtquelle in das Kameraobjektiv — wurde durch die „Zwischenabbildung“ nach Zeiß-Vorschrift erreicht. Hierzu dienten auch bei Verwendung des

(setzung)

B	Ga	Sn	Pb	As	Mo	Se	Y	La	Ce	Nd
	+++++	(+)	++	—	+	+	—	+++	+	++
	+++++	(+)	++	—	(+)	+	—	+++	++	++
	+++++	(+)	++	—	.	+	.	+	+	+
	+++++	(+)	+	—	.	.	.	+	.	+
	+++++	.	++	—	—	+
	+++	.	++	—	(+)	.	.	+	.	+
	++++		—	—	—					
	++++		—	—						
	+++	—	++	—	++	+	+	++		++
	++	—	((+))	—	.	+++	—	+		—
	+++	++++	++	—	—					
	++++	++++	++	—						
	+++	.	++	—						

Drei - Prismen - Glas - Spektrographen der Quarz - Kondensorensatz
f = 80 mm, f = 160 mm und f = 200 mm.

Als Hilfsmittel zur Verringerung der Lichtintensität dienten ein Zeiß-Platin-Stufenfilter mit den drei Durchlässigkeitsstufen 10%, 50%, 100%, sowie die bekannten neutralgrauen Quarz-Platinfilter mit 30- und 10 proz. Durchlässigkeit.

Als photographisches Material für die quantitativen Aufnahmen dienten Agfa-Spezialplatten. Da die Konstruktion des UV-Spektrographen eine erhebliche Plattenkrümmung bewirkt, mußten in Wolfen jeweils Spezialglasplatten mit max. 0,7 mm Stärke angefordert werden.

Entwickelt wurden die Platten mit Rodinal bei +18°C (1:20 4 Min., 1:10 2 Min.). Während des Entwicklungsvorganges wurde die Entwickler-schale nach dem Takt einer Belichtungsuhr in Spektrenlängsrichtung geschaukelt, um eine gleichmäßige Plattenbehandlung zu gewährleisten.

Die Schlußwässerung nach dem Fixierbad (NaHSO₃) in dem stark karbonathaltigen, oft reichlich Schwebstoffe führenden Jenaer Leitungswasser rief meist körnige Ablagerungen in der photographischen Schicht hervor. Um diese für die photometrische Auswertung lästige Trübung zu entfernen, wurden die Platten in verdünnte Essigsäure getaucht und in destilliertem Wasser gebadet.

Quantitative Bestimmungsmethoden

Lithium

Die außerordentlich große Empfindlichkeit der durch keinerlei Untergrundeffekte gestörten Linie Li I 6707,86 Å (< 1 g/t) gestattete die quantitative Bestimmung dieses Elementes in allen Granitproben.

Als homologes Element diente Caesium. Die von Selbstabsorption freie Linie Cs I 6723,28 Å liegt — für die photometrische Auswertung sehr günstig — bei 20 facher Vergrößerung des Spektrums etwa 1 cm neben der Analysenlinie. Damit entfällt eine Untergrundkorrektur.

Die Proben wurden aus der Anode verdampft (120 Sek. bei 4 A). Das Mischungsverhältnis betrug für

	Granit	Spektral- C-Pulver	Cs ₂ SO ₄ -C- Mischung
Praevariskische Granite	80	: —	: 170
variskische Granite	30	: 50	: 170
	16	: 64	: 170

Extrem Li-reiche (Sn-) Granite mußten 1 : 20, teilweise sogar 1 : 40 mit Quarzmehl verdünnt werden.

Agfa-Infrarot-Platten 750 hart kamen zur Anwendung. In einer ersten quantitativen Li-Versuchsserie wurde Li₂CO₃ mit Spektalkohlepulver und Granitstaub verrieben. Die große Hygroskopie dieses Li-Salzes erwies sich jedoch als äußerst nachteilig. Aus diesem Grunde wurde das Li₂CO₃ (Merck, Darmstadt) in einer Platinschale mit H₂SO₄ versetzt und das nach dem Eindampfen erhaltene, luftbeständige Li₂SO₄ als Vergleichssubstanz benutzt.

Rubidium

Die quantitative Bestimmung des Rubidiums erfolgte nach dem Verfahren von Er ä m e t s ä , S a h a m a und K a n u l a (1941) unter Verwendung von Barium als Vergleichselement.

Zur Anwendung kam der Zeiß-Drei-Prismen-Glasspektrograph in Verbindung mit der Kamera $f = 85$ cm. Die Spektren wurden auf Agfa-Infrarot-Platten 850 hart erhalten. (Entwickler Rodinal 1 : 10; 2 Min. Entwicklungsdauer bei +18° C.)

10-mg-Proben der Mischung Granit : NaCl : BaCO₃ = 10 : 11 : 1 wurden aus der Kathode verdampft. Letztere waren 6 mm tief gebohrt bei einem Durchmesser der Bohrung von 1,5 mm.

Der ursprüngliche Durchmesser der Trägerelektroden wurde durch Abfräsen von 5 mm auf 3,5 mm verringert.

Der Bogen wurde mit 4 Ampere gezündet, nach 10 Sek. wurde die Stromstärke auf 8 Ampere erhöht.

Der Spalt wurde mit Hilfe von drei Quarzkondensoren — $f = 80$ mm, $f = 160$ mm und $f = 200$ mm — mit aufgedampften Quarz-Platin-Drei-Stufenfilter (100, 50 und 10% Durchlässigkeit) nach dem Prinzip der Zwischenabbildung homogen ausgeleuchtet. Photometriert wurden die 50 und 100% Stufen der Linien Rb I 7800,30 Å und Ba I 7780,50 Å sowie die 10%-Stufen der Barium-Linie. Die zuerst genannten Stufen dienten der Ermittlung der Plattengradation. Zur Aufstellung der Eich-

kurve wurden die Standardgesteine G 1 und W 1 sowie abgestufte G 1/Quarzgemische aufgenommen. Die Rubidiumwerte der Standards (A h r e n s 1954) wurden nach S m a l e s und H e r z o g / P i n s o n korrigiert:

Standard Granit G 1: 240 g Rb/t
Standard Diabas W 1: 28 g Rb/t

Die Eichkurven wurden konstruiert aus den

$$\Delta y = \frac{1}{\gamma} \Delta s \frac{(50) \text{ Rb I } 7800,30}{(50) \text{ Ba I } 7780,50},$$

später aus den

$$\Delta y = \frac{1}{\gamma} \Delta s \frac{(50) \text{ Rb I } 7800,30}{(10) \text{ Ba I } 7780,50}$$

-Werten, die gegen entsprechende log g/t-Werte des bekannten Rubidiumgehaltes aufgetragen wurden.

Beryllium

Dieses Element wurde im UV-Bereich bestimmt. Es wurden methodische Vorschläge von J. E. H a w l e y und G r a h a m M a c - D o n a l d (1955) berücksichtigt:

Strontium diente als homologes Element. Die pulverisierten Granitproben wurden mit SrCl_2 (Merck p. a.) und Spektralkohlepulver im Verhältnis 8 : 1 : 4 gemischt. Ausschlaggebend für diese Konzentration war für die amerikanischen Autoren bemerkenswerterweise: „... As analysis of several Precambrian granites . . . showed still lower amounts of several trace elements, an endeavour was made to avoid the dilution entailed by these methods as much as possible. Of various mixtures tried, one of 8 of sample to 1 of SrCO_3 to 4 of buffer graphite yielded the most satisfactory results, and samples could be burned to completion without the formation of refractory glass beads.“

Diese Mischungen wurden aus der Anode¹⁾ (Bohrung 4 mm tief, 2,8 mm \varnothing) verdampft. Der Bogen wurde mit 5 Ampere gezündet und nach 10 Sek. die Stromstärke auf 8 Ampere gesteigert. Die Spektren wurden 120 Sek. belichtet.

Die Anwendung des Drei-Stufenfilters gestattete, auf einer 6×24 cm-Platte (Agfa Blau extra hart) acht Spektren aufzunehmen.

Zur photometrischen Auswertung kamen die Linien Be I 2348,6 Å und Sr I 2428,1 Å. Da die Untergrundschwärzung Werte um S 0,6 annahm, kam das Korrekturverfahren nach H. K a i s e r und M. H o h n e r j ä g e r - S o h m (1947) zur Anwendung.

¹⁾ Auch E. P r e u ß und v. G l i s z c z y n s k i (1950) empfehlen für quantitative Be-Analysen die Verdampfung der Proben aus der Anode.

Mit Hilfe des soeben skizzierten Verfahrens lassen sich Be-Gehalte bis 2 g/t photometrieren. Spurengehalte von 0,0002 bis etwa 0,00008% Be wurden in den Kathodenglimmschicht-Aufnahmen geschätzt.

Strontium und Barium

Diese Erdalkalien wurden nach einem Verfahren bestimmt, welches im Jenaer Institut bereits W. Christ (1953) zur Analyse von Saalewasser anwandte.

Für beide Elemente wurde Lanthan als homologes Element benutzt. Als spektroskopisch Ba- und Sr-freies Lanthansalz stand $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ der Firma Merck, Darmstadt, zur Verfügung. Sämtliche Lanthanverbindungen von Laborchemie Apolda waren unbrauchbar, da sie mehrere hundert Gramm pro Tonne Ba und Sr enthielten.

Da das Nitrat des Lanthans sehr hygroskopisch ist, wurde es in destilliertem Wasser aufgelöst, nachfolgend mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ als Oxalat gefällt und nach dem Trocknen zu La_2O_3 verglüht.

Das erhaltene Pulver wurde mit p. a.-NaCl im Verhältnis 1 : 4 gemischt. Die Granitproben wurden im Verhältnis 1 : 1 mit dieser Mischung verrieben.

Die Verdampfung von 10-mg-Proben dieser Substanzen erfolgte aus der Kathode (6 mm tiefe Bohrung der Trägerelektroden bei 1,5 mm \varnothing ; Stromstärke 7 Ampere).

Zur Intensitätsschwächung der starken Grundlinien diente das Drei-Stufen-Filter und ein Quarz-Platinfilter 30%.

Photometrisch ausgewertet wurden folgende Spektrallinien:

Ba 4554,04 Å	La 4558,46 Å
Sr 4607,33 Å	La 4513,38 Å
	La 4519,87 Å

Versuche ergaben, daß auch folgende Arbeitsvorschrift zu guten Ergebnissen führt:

Verdampfung von 10-mg-Proben Granit : $(\text{La}_2\text{O}_3/\text{NaCl})$ 1 : 1, verdünnt mit der zweifachen Menge Spektralkohlepulver, aus der Anode (4 mm tief, 2,5 mm \varnothing).

In den so erhaltenen Spektralaufnahmen ist der Untergrund nur sehr wenig geschwärzt.

Fehlerbetrachtung

Es wurden nach H. Kaiser und H. Specker (1955) die Standardabweichungen bestimmt.

Zur Feststellung dieser Größe bei den Berylliumbestimmungen wurden zehn Proben des Königshainer Stockgranits vom Steinbruch Scheffelstein analysiert:

Be g/t	δ	δ^2
4,4	+ 0,2	0,04
3,6	— 0,6	0,36
3,3	— 0,9	0,81
5,5	+ 1,3	1,69
5,5	+ 1,3	1,69
3,7	— 0,5	0,25
4,0	— 0,2	0,04
4,4	+ 0,2	0,04
4,0	— 0,2	0,04
3,7	— 0,5	0,25
42,1		5,21

$$s = \sqrt{\frac{\delta^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{5,21}{9}} = 0,58$$

Standardabweichung: $4,2 \pm 0,75$ entsprechend einer relativen Standardabweichung von 18%.

Spalte 2 enthält die Abweichungen δ der einzelnen Analysenwerte vom Mittelwert 4,2 g/t Be, Spalte 3 enthält die zur Berechnung der Standardabweichung erforderlichen Quadrate.

Für die Bestimmungsmethoden der Alkalimetalle Lithium und Rubidium wurden relative Standardabweichungen von 10% (Li) und 15% (Rb) berechnet.

Ähnliche Standardabweichungen veröffentlichte L. H. A h r e n s in seinem 1954 erschienenen Werk „Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates“.

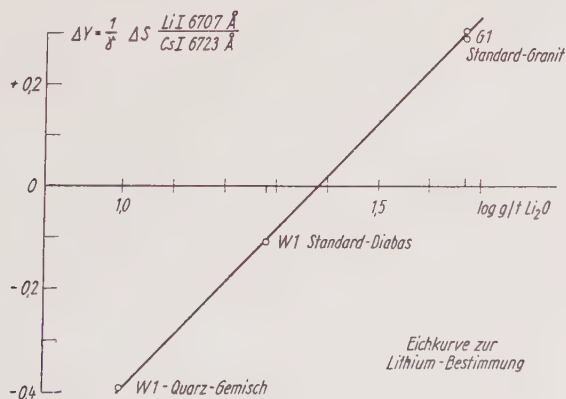


Abb. 3

Tabelle 6
Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen

Gestein	Alter	g Li/t	g Rb/t	g Be/t	g Ba/t
Granite des Schwarzburger Sattels					
Milchberg/Großbreitenbach	praetremadozisch	13,5	60	< 1	1100
Anselltal/Karzhütte		8,8	62	1	1050
Heckenberg/Schwarzatal		14,9	56	≤ 1	
Schmiedebacher Kopf/Masserbrück		4,2	< 14	≤ 1	
Granitgneis Hinterod		14,9	108	≤ 1	
Steinberg bei Glasbach		9,8	100	≤ 1	1080
Porphyroide des Schwarzburger Sattels					
Bärentiegel/Katzhütte	subsequenter assyntischer Vulkanismus	4,2	234	< 1	
Apelsbachsteinbruch		51,1	396	2,5	
Granite des Thüringer Waldes					
Großer Burgberg	? variskisch variskisch	5,6	380	6,6	
Ilmtal — Suhler Granit					
Ilmtal — Schneidemüllers Kopf		46,5	140	1	
Ehrenberg/Ilmenau		41,8	155	≤ 2,5	
Hornblendegranit Struth		51,1	135	≤ 2,5	
Bischofsrod		46,5	162	< 1	
Ruhlaer Sattel					
Gerberstein	variskisch variskisch praevariskisch	34,9	236	5,3	
Herges-Vogtei/Trusetal		30,2	215	3	
Chloritgneis Mittlerer Beerberg		7,9	72	< 1	

Helmberg	188	1010	3,6
blauer Granit	132	396	8
Silberberg/Sornitztal	46	188	3,6
Granit von Helmsgrün	37,2	213	≤ 2,5
Döhlen bei Leutenberg	45,5	87	1
Hirschberger Gneis			
Weidenbachtal	14,4	56	1,5
Mühlberg/Gefell	22,8	100	1
Rosenbühlgestein			
„Granitoide“ von Hirschberg/Gefell/Reuth	13,2	414	2
Hoher Bühl/Rothenacker	12,1	94	< 1
Galgenpöhl/Mißlareuth	14,4	123	< 1
Hohes Holz/Grobau	13,2	125	< 1
Spielmes	10,2	76	< 1
Schönbühl/Stelzen	13,2	77	< 1
Tobertitz Höhe 550,1	12,5	95	< 1
Katzenhübel/Reuth	15,8	135	< 1
„Porphyroide“ des Ostthüringischen			
Hauptsattels bei Greiz	18,6	182	≤ 1
Bretmühle	13,2	168	≤ 1
Hirschwudelsteinbruch	404,0	219	1
Teufelskanzel	23,3	240	1
Sauberg/Elstertal	18,8	138	≤ 1
Göltzschtalbrücke/Netzschkau			
Erzgebirge			
Bergener Granit Trieb	107	313	7,6
Kirchberger Granit	114	331	∞ 6,8
Schützenhöhe			

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Gestein	Alter	g Li/t	g Rb/t	g Be/t	g Ba/t
Erzgebirge					
Röthenbach/Wildenau		88	354	6,8	
Saupersdorf feinkörnig		132	282	4,8	
Eibenstocker Granit Sosa	variskisch	293	1120	29,0	
Granit von Altenberg	spätvariskisch	325	1890	3	
Pinge Geyer	spätvariskisch	121	1200		
Greifensteine Ehrenfriedersdorf	spätvariskisch	395	1850	18	
Biotitgranit Bobritzsch—Naundorf	variskisch	55,7	468	4,5	
Dohnaer Granodiorit	? praevvariskisch				
Schloßmühle/Süßengrund		38,6	146	< 1	
Bahratal		58,0	209	< 1	830
Hornblendebiotitgranit					
Weesenstein	frühvariskisch	20,9	114	1	
Hornblendesyenit Plauen	frühvariskisch	18,6	114	3,0	
Meißener Hauptgranit Gasern	variskisch	37,2	139	3,0	
Riesenstein	spätvariskisch	69,8	237	3,6	
Biotitgranit Markersbach	variskisch	74,4	372	4,0	
Turmalingranit Cratza	? praevvariskisch	3,7	200	≪ 1	
Laaser Granodiorit	? praevvariskisch				
Leisnitz/Oschatz		41,8	132	1	830
Laasberg/Liebschütz			186	1	
Burschenberg/Cavertitz		26,4	96	1	
Försterei Laas			139	1	
Grüner Berg/Sahlhassan		29,7	118	< 1	
Hutberg/Klingenhain		29,7	118	< 1	
Granulitgebirge					
Niederaltmittweida	variskisch	37,2	450	7	

Demitz-Thumitz	39,7	178	2
Ruhebänke Sebnitz	23,3	136	1
Schönbach		111	1
Kindisch	33,5	130	1
Autobahn km 30,0 Pulsnitz — Bautzen	63,6	180	1
Wiesa/Kamenz		129	1
Steinbruch Niethe/Häslach			1
„Seidenberger“ (Ostlausitzer) Granodiorit			„assynthisch“
Kreuzberg/Jauernick	13,9	172	1
Kremsberg/Reichenbach	30,2	129	1
Steinbachtal/Bernstadt	44,6	207	1
Quirlberg bei Wiesa/Görlitz	30,2	159	2
Stolpener Stockgranit			varisch
Bockmühle/Polenz	5,1	675	3,2
Straße Cunnersdorf — Polenz	9,3	558	3,2
Königshainer Stockgranit			varisch
Scheffelstein	38,6		4,3
Schoorstein	46,5	540	3,7
Rumburger Granit			1
Rosental		378	
Brockenmassiv			
Grobkörniger Granit Knapsholz	99,8	294	3,8
Mikropegmatitgranit Kalte Bode	46,5	414	2,0
Schnarcheklappen	65,1	354	4,3
Augitgranit Hohnstein	44,1	282	3,0
Ramberg			varisch
Zweiglimmergranit Vietorschöhe	27,8	354	2,8

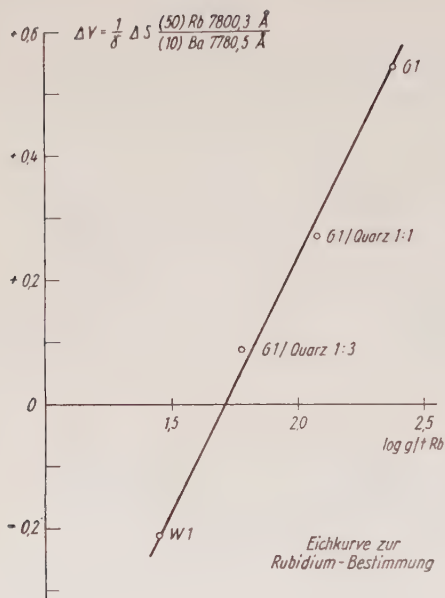


Abb. 4

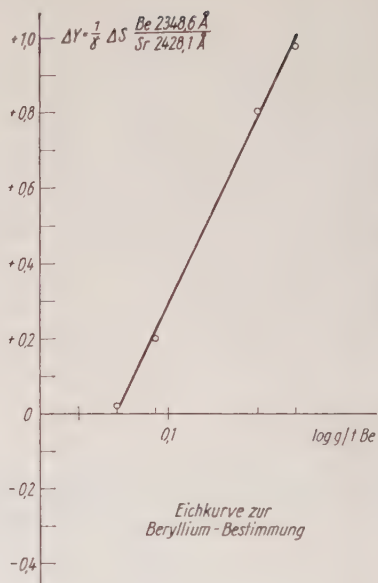


Abb. 5

Leitwert der untersuchten Spurenelemente

Lithium und Rubidium als Leitelemente

Bereits die mit Hilfe des Drei-Prismen-Spektrographen im nahen ultraroten Spektralbereich erhaltenen Glimmschichtaufnahmen ergaben, daß die Lithium- und Rubidiumgehalte der praevariskischen Granite erheblich geringer sind als in den typischen variskischen Gesteinen.

In den Spektren der praevariskischen Granite fehlt entweder die Lithiumlinie Li I 8126,5 Å vollkommen oder tritt nur sehr schwach in höchstens zwei Teilspektren bei fraktionierter Aufnahme hervor.

Die beiden Rubidiumlinien bei 7800 Å und 7947,6 Å fehlen in den Glimmschichtaufnahmen der alten Granite meist im ersten Teilspektrum und sind in den beiden letzten von insgesamt fünf Spektren nur noch schwach vorhanden.

Da bei einigen Graniten bemerkenswerte Ausnahmen festgestellt werden konnten, wurden von 77 Gesteinen die Lithium- und Rubidiumgehalte quantitativ bestimmt.

Die Proben der praevariskischen Granite des Schwarzburger Sattels, der Chloritgneise des Ruhlaer Sattels, der alten Magmatite der Hirschberg — Gefeller Serie sowie der Turmalingranite der Elbtalzone ergaben die geringsten Lithiumwerte.

Die variskischen Granite (Ilmtal — Suhler Massiv, Ruhlaer Sattel, Thüringisches Schiefergebirge, Erzgebirge, Granulitgebirge und Harz)

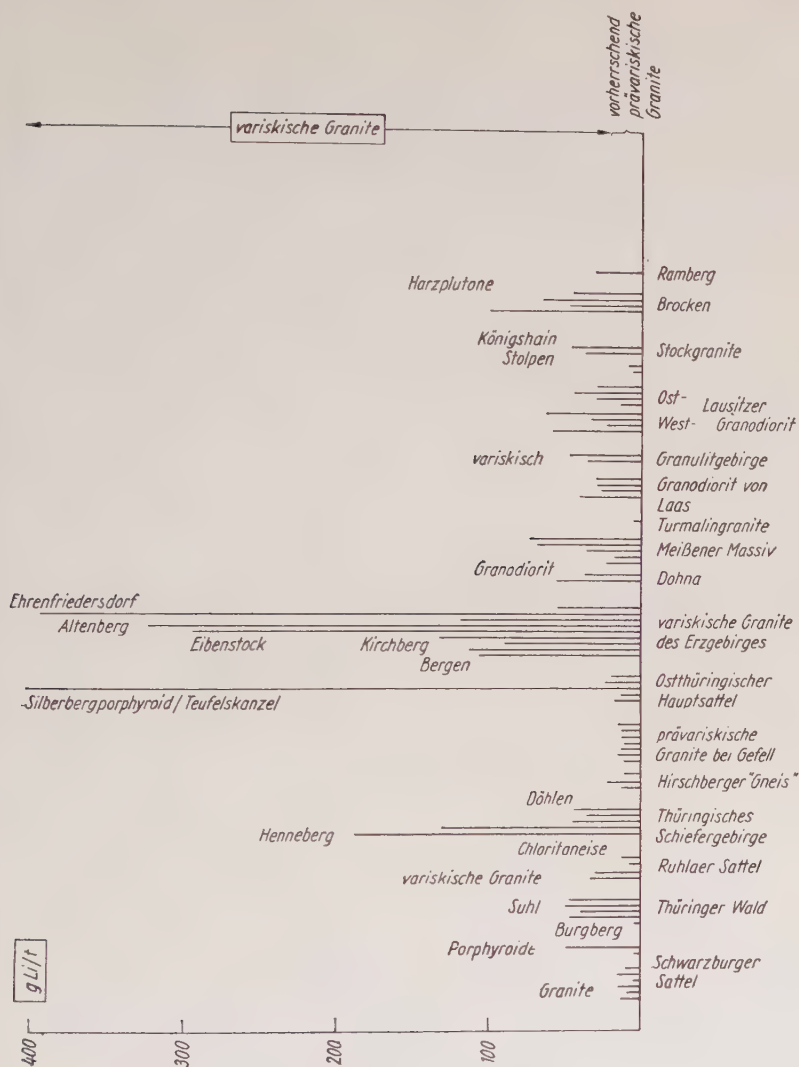


Abb. 6

weisen meist beträchtlich höhere Li-Gehalte auf. In dieses Schema — belegt durch mehr als 50 Ergebnisse quantitativer Bestimmungen — läßt sich der geringe Lithiumgehalt der beiden variskischen Stockgranite von Königshain und Stolpen nicht einfügen.

Eine weitere beachtliche Lithiumarmut ist den Spektren des Burgberggranits zu entnehmen, über dessen Ausnahmestellung noch mehr zu berichten sein wird.

Außerordentlich überzeugend sind trotz dieser Ausnahmen die folgenden Gegenüberstellungen prävariskischer und variskischer Granite und

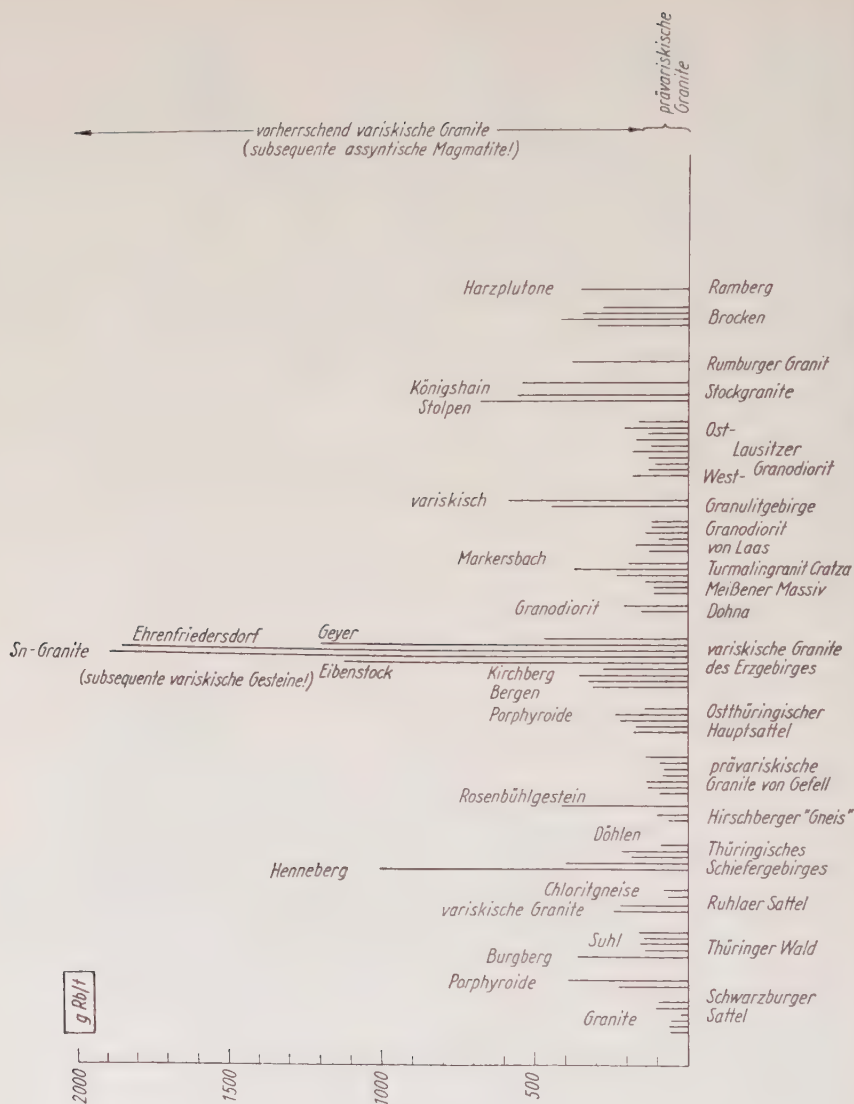


Abb. 7

der Vergleich mit dem neuesten Mittelwert (E. L. Horstman 1957) für Granite von 40 g Li/t.

Granite im Schwarzbürger Sattel	4,2— 14,9 g Li/t
Hennebergpluton	37,2—188 g Li/t
Ilmtal — Suhler Granit	~ 50 g Li/t
Praevariskische Granite von Hirschberg/	
Gefell/Reuth	10,2— 22,8 g Li/t
Variskische Plutone im Westerzgebirge . .	88 —293 g Li/t

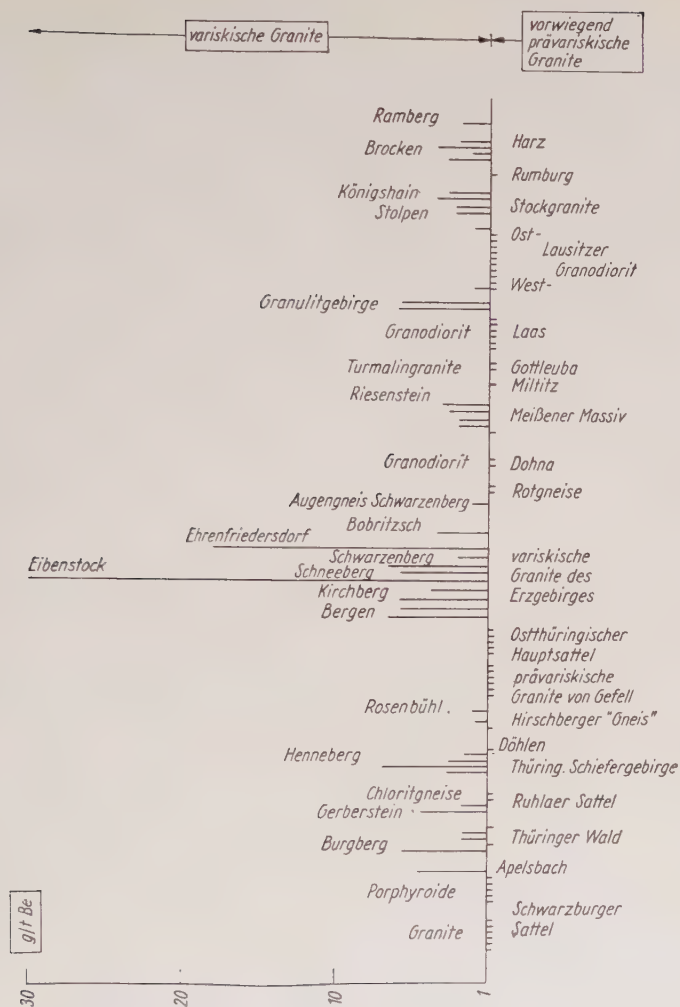


Abb. 8

Ruhlaer Sattel:

1. Variskische Granite 30,2— 34,9 g Li/t
2. Chloritgneise 7,9— 13,5 g Li/t

Elbtalzone:

- Biotitgranit Markersbach (variskischer Stockgranit) 74,4 g Li/t
- Turmalingranite Gottleuba (assynthisch?) 3,7 g Li/t

G. Deleon und L. H. Ahrens fanden 1957 in zwölf jugoslawischen Graniten 10—72 g Li/t.

Das Meißener Granitmassiv erscheint besonders geeignet, die Frage zu erörtern, ob sich die altersverschiedenen Granite eines orogenen Zyklus in ihren Leitelementkonzentrationen unterscheiden. Im variskischen Meißener Granit- und Syenitmassiv gilt der parallelstruierte Hornblende-syenit (Typus Plauenscher Grund bei Dresden) sowie dessen Hornblende-granitfacies als ... „erste ... Füllung des Massives“ (K. Pietzsch 1951, S. 91). Es erfolgte die Intrusion des Biotitgranits („Hauptgranit“). Der Riesensteingranit stellt — tektonisch unbeanspruch — den jüngsten Nachschub des Massivs dar.

Sowohl die Lithium- als auch die Rubidiumkonzentrationen nehmen in dieser Intrusionsfolge zu.

Auch innerhalb der praevariskischen Magmatite ist eine solche Zunahme der beiden Alkalimetallgehalte zu beobachten:

Die synorogenen Granite des Schwarzbürger Sattels sind bedeutend Rubidium-ärmer als einige subsequente „Porphyroide“. Das Apelsbach (Keratophyr) Porphyroid zeigt außerdem einen für alte Gesteine erheblichen Lithiumgehalt.

Die Ergebnisse der quantitativen Lithium- und Rubidiumbestimmungen bestätigen ausnahmslos die Resultate der qualitativen Übersichtsaufnahmen. Sie gestatten bereits mit einiger Sicherheit variskische von praevariskischen Graniten zu unterscheiden:

Das Problem der Alterseinstufung eines Granites ist auf Grund der quantitativen Bestimmung des Lithiumgehaltes oder (!) des Rubidiumgehaltes nicht möglich.

Im allgemeinen liegen die Lithiumgehalte der praevariskischen Granite unter 20 g/t. Nur einige Porphyroide der assyntischen Magmenförderung, so das Gestein vom Apelsbach bei Katzhütte im Schwarzbürger Sattel und vor allem einige Vorkommen des Silberberg-Porphyroids aus dem Bergaer Sattel überschreiten diesen Wert. Das Gestein der Teufelskanzel bei Greiz erreicht sogar die Größenordnung der variskischen Zinngranite! Die geringen Lithiumkonzentrationen des Stolpener Stockgranites und des Burgberg-Granites wurden zunächst, da sie gleichfalls nicht erwartet worden waren, als Ergebnisse von Fehlbestimmungen gedeutet. Aber als wiederholte Aufnahmen stets zu gleichen Resultaten führten, setzte sich die Erkenntnis durch, daß erst die Berücksichtigung der Gehalte mehrerer Spurenelemente eine Einteilung der altersverschiedenen deutschen Granite in eine variskische und in eine praevariskische Gruppe ermöglichen könne.

Die Berücksichtigung der quantitativen Rubidiumwerte ergab, daß in Mitteldeutschland zwei Gruppen variskischer Stockgranite unterschieden werden müssen:

Eine lithiumreiche Gruppe und eine Gruppe mit extrem geringen Li-Werten. Beiden Gruppen gemeinsam, gewissermaßen leitend für variskische Granite, ist ein hoher Rubidiumgehalt, der 200 g/t in den meisten

Fällen übersteigt. (Mittelwert für Granite nach Horstman 1957: 170 g Rb/t!)

Wir können den graphischen Darstellungen der Lithium- und der Rubidiumgehalte entnehmen, daß die praevariskischen Granite Rubidiumgehalte unter 150 g/t bevorzugen bei gleichfalls geringen Lithiumwerten unter 20 g/t. Die variskischen Granite von Bergen, Kirchberg und Eibenstock, die Lausitzer Stockgranite von Königshain und Stolpen, der spätvariskische Granit aus dem Riesensteinbruch zu Meißen, die Henneberggranite, die Zinngranite von Altenberg, Geyer und Ehrenfriedersdorf sowie der Stockgranit von Markersbach haben Rubidiumgehalte über 200 g/t. Ihre Lithiumkonzentrationen schwanken dagegen erheblich und können nicht zur Unterscheidung von den alten Graniten dienen. Interessant in dieser Hinsicht war die Feststellung von Taylor und Heier (1958), daß Rubidium in den Feldspäten einiger postorogener praekambrischer Granite Südnorwegens angereichert ist.

Eine Zuordnung der Granodiorite der Lausitz und der Elbtalzone zu einer altersmäßig getrennten Gruppe erscheint durch die Lithium- und Rubidiumwerte nicht möglich. Diese Gesteine zeigen weder extrem hohe noch bemerkenswert geringe Li- oder Rb-Werte. Vielmehr nehmen sie eine Übergangszone zwischen beiden Gruppen ein.

Sehr wesentlich erscheint der Hinweis, daß sich die Proben des Westlausitzer Granodiorits von denen des Seidenberger Granodiorits weder im Lithiumgehalt noch im Rubidiumgehalt unterscheiden. Der von Ebert und Pietzsch vermutete große Altersunterschied dieser beiden „Teilmassive“ sollte sich eigentlich in deutlich registrierbaren Unterschieden von Spurenelementkonzentrationen offenbaren. Die Suche nach einem weiteren Leitelement ergab, daß das Caesium in Verbindung mit den beiden bereits besprochenen Alkalimetallen und bei Beobachtung der Berylliumkonzentration eines Granites sehr geeignet ist.

Caesium als Leitelement

Bereits Rankama wies auf die geringen Caesiumgehalte der praekambrischen Granite des Baltischen Schildes hin. Trotzdem erscheint es gewagt, aus seiner Tabelle (1946, S. 137) das Element Caesium als Leitelement zu erkennen:

In neun praekambrischen Graniten konnte kein Caesium gefunden werden. Ein archaischer Granit (Hämeenkyrö) ergab 0,005%, ein anderer (Kalvola) 0,003% Cs_2O . In der variskischen Durchschnittsmischung deutscher Granite wurden 0,0042% Cs_2O bestimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 112 granitische Gesteine Mitteldeutschlands auf ihren Caesiumgehalt untersucht.

In sämtlichen praevariskischen Graniten des Schwarzburger Sattels, des Gebietes von Hirschberg — Gefell — Reuth sowie in den Chloritgneisen des Ruhlaer Sattels konnte kein Caesium nachgewiesen werden. Auch in den Turmalingraniten von Gottleuba und Miltitz fehlt das Caesium.

Die Auswertung der Spektren der variskischen Granite ergab deutliche bis starke Linien des Caesiums in den meisten Proben. Die Henneberggranite zeigen den höchsten Caesiumgehalt der thüringischen Gesteine. Aber auch der Ilmtal — Suhler Granit enthält Caesium. In allen diesen Proben konnte die Linie Cs I 8943 Å angeregt werden.

Das Auftreten der Linie Cs I 8943 Å ist geradezu typisch für die variskischen deutschen Granite. Sie fand sich in Aufnahmen des Bergranger Granites, des Kirchberger und des Eibenstocker Granites; ferner sind hierdurch charakterisiert die Granite von Mittweida, Berbersdorf, Markersbach, Bobritzsch-Naundorf, Königshain, der Gerbersteingranit und der Trusetalgranit. Während in den Proben der Granodiorite von Dohna und Laas diese Caesiumlinie nicht nachweisbar ist, enthält der Lausitzer Granodiorit — und zwar im Westteil des Massives wie im Ostteil! — mehr Caesium. In allen Spektren des Lausitzer Granodiorits wurde die „variskische“ Caesiumlinie registriert.

Die variskischen Stockgranite von Stolpen und vom Großen Burgberg, die bereits durch extrem niedrige Li-Werte auffielen, enthalten Caesium unterhalb der Nachweisgrenze der benutzten Methode.

Die höchsten Caesiumgehalte sind in den Graniten zu finden, welche auch die maximalen Lithiumgehalte dieser Versuchsserie enthalten.

Extrem hohe Caesiumgehalte wurden in den subsequenten variskischen Zinngraniten von Altenberg und Geyer/Ehrenfriedersdorf gefunden. Die sog. assyntischen Porphyroide von Greiz und des Schwarzbürger Sattels sowie das Rosenbühlgestein zeigen zum Teil schwach die stärkere Caesiumlinie 8521 Å. Dieser Caesiumgehalt liegt aber deutlich unter dem frühvariskischer Intrusiva, denn im Hornblende-biotitgranit von Weenstein und im Syenit des Plauenschen Grundes ist — sichtbar durch das Auftreten beider Caesiumlinien (8521 und 8943 Å) mehr Caesium vorhanden.

Die Abhängigkeit der Höhe des Caesiumgehaltes von der Lithiumkonzentration wird nochmals unterstrichen durch den hohen Caesiumgehalt des Porphyroids vom Teufelskanzelsteinbruch.

In den erzgebirgischen Rotgneisen tritt nur die Linie Cs I 8521 Å schwach auf.

Während die Granite des Brockenmassivs Caesium führen (Größenordnung der westergebirgischen Plutone), zeigt der Riesensteingranit schwächere Linien.

Im Rumburger Granit ist, soweit man dies aus den wenigen zur Verfügung stehenden Proben schließen darf, kein Caesium vorhanden. Das Alkalimetall Caesium ist, wie obige Ausführungen zeigen, sehr gut geeignet, variskische von praeariskischen Graniten zu trennen. Bei der Analyse von Graniten unbekannten Alters nach dem Kathodenglimmschichtverfahren werden bei sehr vielen praeariskischen Gesteinen keine Caesiumlinien festzustellen sein. Nur solche praeariskischen Magmatite,

deren Lithiumgehalt relativ hoch ist oder die durch ihre Struktur anzeigen, daß es sich um Derivate von subsequenten Gesteinen handelt, können geringe Cs - Gehalte (Auftreten der Linie Cs I 8521 Å bei Benutzung von Agfa I R-Platten 850 hart) führen.

Variskische Granite sind charakterisiert durch das Auftreten der Cs - Linien 8521 Å und 8943 Å. Nur tektonisch unbeeinflusste Stockgranite, deren hoher Rubidiumgehalt sie jedoch als variskisch ausweist, führen bei gleichzeitig extrem geringem Lithiumgehalt kein Caesium. Dafür sind sie durch einen hohen Berylliumgehalt charakterisiert.

Beryllium als Leitelement

Es wurde bereits erwähnt, daß die lithiumarmen und caesiumfreien variskischen Stockgranite reichlich Beryllium führen. Schon aus den qualitativen Übersichtsaufnahmen geht hervor, daß die Berylliumkonzentrationen der praeariskischen deutschen Granite an der Nachweisgrenze des Kathodenglimmschichtverfahrens liegen, während in den Spektren der variskischen Granite starke Berylliumlinien auftreten.

Die quantitative Bestimmung des Berylliumgehaltes von 82 deutschen Graniten ergab, daß 45 Granite einen Berylliumgehalt von ≤ 1 g/t haben. Von diesen 45 Graniten gehören 24 zum praeariskischen Magmatismus. 17 Gesteine sind Proben der Granodiorite von Dohna, Laas und der Lausitz. Nur vier variskische Granite fallen in diese Gruppe. Es sind zwei Proben des Be-armen variskischen Ilmtal — Suhler Granites, der Hornblendebiotitgranit von Weesenstein und der Döhlener Granit. 36 Granite enthalten ≥ 2 g/t Be, davon 15 über 4 g/t. Wir finden in dieser Gruppe 32 variskische Gesteine. Nur ein Porphyroid aus dem Schwarzbürger Sattel (Apelsbach) enthält das Beryllium in einer Konzentration, die sonst nur in variskischen Graniten vorkommt.

Nachdem wir das Auftreten der Caesiumlinie 8943 Å als typisch für variskische Gesteine erkannt haben und damit das variskische Alter des Lausitzer Granodiorites auch mit Hilfe seines Spurenelementgehaltes wahrscheinlich machen konnten, könnte man jetzt auf Grund des geringen Berylliumwertes erneut daran zweifeln. Die Berylliumwerte des Ilmtal — Suhler Granits zeigen jedoch, daß es auch variskische Plutone gibt, die arm an Beryllium sind. Hierzu gehört offensichtlich der Lausitzer Granodiorit.

Einige regionale Unterschiede zeigen sehr gut die Leitelementeignung des Berylliums:

	Be
Praeariskische Granite des Schwarzbürger Sattels	1 g/t
Henneberggranite (variskisch)	3,6— 8 g/t
Burgberggranit (variskisch)	6,6 g/t

Praevariskische Magmatite von Hirschberg/	
Gefell/Reuth	1 (—2) g/t
Westerzgebirgische Granite	4,8—29 g/t
Praevariskische Turmalingranite von Gott-	
leuba	unterhalb der Nach-
	weisgrenze
Variskische Biotitgranite von Markersbach	4 g/t

Diese Ergebnisse der quantitativen Bestimmung zeigen, daß in vielen deutschen Graniten wesentlich größere Berylliumkonzentrationen vorliegen, als im Durchschnittsgehalt deutscher Granite nach V. M. Goldschmidt und Cl. Peters (1932) zum Ausdruck kommt. Diese Autoren fanden 2 g Be/t als Mittelwert. E. B. Sandell nennt auf Grund neuer Analysenergebnisse amerikanischer und afrikanischer Gesteine für Granite 3 g/t als Mittelwert. Gleichzeitig berichtet er von höheren Be-Gehalten der Texasgranite (3—14 g/t).

Auf die Funde seltener Berylliumminerale im Henneberggranit wurde bereits hingewiesen. Im Aufschluß des Eibenstocker Turmalingranites an der Sosatalssperre, dem Granit mit dem höchsten Be-Wert dieser Serie, wurde während einer petrographischen Exkursion des Mineralogischen Instituts Jena mehrfach das Mineral Beryll gefunden.

Die zur Analyse ausgewählten Proben der variskischen Granite wurden vor der Zerkleinerung auf die Abwesenheit von Beryll geprüft.

Strontium und Barium

Diese Erdalkalien sind in den meisten Gesteinen der beiden Granitgruppen in nahezu gleichen Konzentrationen vorhanden. Die Fehlergrenze der quantitativen Bestimmungsmethode — $\pm 30\%$ — gestattet nicht mit Sicherheit praeariskische von variskischen Graniten zu trennen.

Bemerkenswert sind einige extrem geringe Ba- und Sr-Werte: Der Burgberggranit, der Granit von Sparnberg — Pottiga, der Granit von Altenberg, die Granite von Geyer — Ehrenfriedersdorf, der Markersbacher Biotitgranit und der Stolpener Stockgranit enthalten bedeutend weniger Barium und Strontium als die übrigen Gesteine. Es sind ausnahmslos Granite, die man zum subsequenten variskischen Magmatismus rechnen muß. Die Beobachtung, daß die jüngsten deutschen Granite arm an Barium sind, deckt sich nicht mit der Feststellung Rankamas, daß mit abnehmendem Alter bei Graniten der Bariumgehalt steigt. Sehr bariumarm sind auch die Elbtalturmalingranite.

Bor

Turmalinführende Granite kommen in beiden altersverschiedenen Magmatitserien vor. Besonders eindrucksvoll sind die Schörlaggregate im großen Steinbruch des variskischen Eibenstocker Granits an der Sosatalssperre (Hirschknocken).

K. H. S c h e u m a n n (1932, S. 449) beschreibt in den (?) assyntischen Roten Gneisen des Erzgebirges Turmalinaplite, Turmalinpegmatite und lüxullianitähnliche Bildungen sowie aus der Kontaktzone Turmalinquarzite.

Die kataklastisch deformierten Turmalingranite der Elbtalzone werden von K. P i e t z s c h (1949, S. 84) als spätassyntische Nachschübe angesehen.

Dieses Auftreten des Bors in Mitteldeutschlands Granitplutonen steht, so betrachtet, im Gegensatz zu den Befunden von B. W a s s e r s t e i n und von St. L a n d e r g r e n.

St. L a n d e r g r e n (1945, S. 24) fand bei der Analyse skandinavischer Gesteine, daß die ältesten archaischen Granite (gneis granites) und ein Teil der Smålandgranite die geringsten Borgehalte aufweisen. Im südafrikanischen Grundgebirge „...the youngest granites are very much richer in boron than the others, whose average content is of the order of 0,001 to 0,005% B_2O_3 . The youngest granites' average about 0,015% B_2O_3 which shows an enrichment factor approaching ten vis-à-vis the „Old Granite“ (B. W a s s e r s t e i n, l. c., S. 336).

Die Auswertung der Spektren von deutschen Graniten, die makroskopisch keinen Turmalin führen, ergab im thüringischen Raum eine gewisse Parallele: Die praevariskischen Granite des Schwarzburger Sattels und bei Hirschberg/Gefell/Reuth haben wesentlich geringere Borgehalte als die variskischen Granite des Ruhlaer Sattels. Die stärksten Borlinien von 60 untersuchten Granitproben wurden in den Aufnahmen der Turmalingranite des Elbtals (Gottleuba, Miltitz) registriert. Erwartungsgemäß enthielten Proben der praevariskischen Rotgneise des Erzgebirges (Totenstein/Schwarzenberg, Oberansprung, Marterberg Blatt Zöblitz) hohe Borgehalte.

1959 erschien eine sehr umfangreiche Arbeit von H. H a r d e r, die auch Ergebnisse quantitativer Borbestimmungen an einigen mitteldeutschen Graniten enthält. Die eingehende Diskussion dieses Autors, welche sich auch mit den in Graniten stark schwankenden Borgehalten beschäftigt, war nach dem Abschluß der experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Veröffentlichung eine schöne Bestätigung unserer Auffassung, daß Bor kein Leitelement für altersverschiedene Granite sei.

Scandium, Yttrium und Seltene Erden

Diese Elemente verdienen besondere Beachtung, da bereits Analysenergebnisse von praekambrischen, variskischen und mesozoischen Graniten vorliegen. R a n k a m a fand im Yttrium ein Leitelement für praekambrische Granite. Nach seiner Feststellung — das Resultat kritischer Betrachtung der bis 1945 veröffentlichten Daten deutscher, skandinavischer, amerikanischer und holländischer Forscher — ist das Yttrium in

den alten Graniten angereichert, während die postkambrischen Magmatite das Element oft nicht enthalten.

Über die Konzentration der Seltenen Erden in deutschen Graniten ist sehr wenig bekannt.

Die qualitative Spektrenauswertung ergab, daß auch im mitteldeutschen Untersuchungsgebiet in den jungen variskischen Graniten nur sehr geringe Y-Werte vorhanden sind.

Die Intensität der Y-Linien entspricht in vielen praevariskischen Graniten dem Standardwert 20 g/t (G 1-Granit Westerly/Rhode Island).

Alle variskischen Granite, deren Zinnreichtum bekannt ist oder im Rahmen dieser Arbeit bereits erwähnt wurde, enthalten höchstens 10 g/t Y.

Auch in den Spektren der meisten praevariskischen, zinnführenden Granite fehlen die Y-Linien. (Elbtal-Turmalingranite, Rotgneise des Erzgebirges, Rumburger Granit.)

S a h a m a konnte auch in einigen praekambrischen Graniten Finnlands kein Yttrium finden. Der Gneisgranit von Kittilä, der Granit von Savukoski und ein Natanengranit (Sondankylä) repräsentieren solche „Ausnahmen“.

Das Scandium zeigt keine einseitige Bevorzugung einer Granitgruppe. Sc-arm sind die variskischen Granite von Geyer-Ehrenfriedersdorf und das Burgberggestein. Starke Linien treten vor allem in Spektren der Proben Apelsbach, Schönbühl, Spielmes (praevariskisch) sowie Altenberg, Bobritzsch-Naundorf, Weesenstein und Markersbach (variskisch) auf.

Das Scandium könnte zu einer speziellen Unterscheidung der subsequenten variskischen Granite dienen: Während die kleinen Granitstöcke von Geyer und Ehrenfriedersdorf wenig Sc führen, enthalten im Osterzgebirge der Altenberger Granit und in der Elbtalzone der Markersbacher Biotitgranit bedeutend mehr Scandium. Der Granit von Bobritzsch-Naundorf fällt durch einen sehr hohen Gehalt an Lanthan, Cer und Neodym auf.

Zirkon

Es wurden in allen Spektren zur Feststellung von Intensitätsunterschieden die Linien Zr I 3391,98 Å und 3438,23 Å benutzt. Diese empfindlichsten Zirkonlinien treten in den letzten 5—6 Spektren einer Fraktionsserie von insgesamt sieben Aufnahmen auf.

Bemerkenswerte Konzentrationsunterschiede zwischen praevariskischen und variskischen Graniten ließen sich so nicht feststellen. Das Mineral Zirkon tritt als akzessorischer Gemengteil in den praevariskischen wie auch in den variskischen Gesteinen auf. Besser geeignet zur Analyse des im Dauerbogen schwer flüchtigen Elements ist zweifellos das kolorimetrische Verfahren mit Alizarin S (H. D e g e n h a r d t 1957). Dieser Autor fand im Eibenstocker Granit 27 g Zr/t; Harzgranite enthielten 175—194 g Zr/t!

Vanadium

Die visuelle Auswertung von mehr als 250 Spektren ergab, daß dieses Element nicht als Leitelement benutzt werden kann.

V

Praevariskische Granite des Schwarzburger Sattels	10— 20 g/t
Porphyroide des Schwarzburger Sattels	>10— 50 g/t
Granit des Großen Burgberges	— g/t
Ilmtal — Suhler Granit	120—150 g/t
Gerbersteingranit	120 g/t
Trusetalgranit/Herges	120 g/t
Chloritgneise/Ruhlaer Sattel	≥ 120 g/t
Henneberggranite	∞ 20 g/t
Döhlener Granit	150 g/t
Hirschberger Gneis	20 g/t
praevariskische Granite von Gefell/Reuth	20 g/t

Porphyroide des Ostthüringischen Hauptsattels:

Bretmühle	10 g/t
Hirschwudel	20 g/t
Teufelskanzel	∞ 5 g/t
Sauberg	10 g/t
Göltzschtalbrücke	120 g/t
Bergener Granit	≤ 20 g/t
Kirchberger Granit	20 g/t
Eibenstocker Granit	< 10 g/t
Granit von Schneeberg	20 g/t
Zweiglimmergranit Schwarzenberg	≤ 20 g/t
Granit von Altenberg	< 5 g/t
Granit von Geyer	< 5 g/t
Granit von Ehrenfriedersdorf	< 5 g/t
Granit von Bobritzsch — Naundorf	≥ 20 g/t
Granodiorit Dohna	≤ 100 g/t
Hornblendebiotitgranit Weesenstein	150 g/t
Syenit Plauenscher Grund	150 g/t
Meißener Hauptgranit Gasern	20 g/t
Riesensteingranit Meißen	10 g/t
Biotitgranit Markersbach	— g/t
Turmalingranite Gottleuba	< 10 g/t
Turmalingranit Miltitz	< 10 g/t
Laaser Biotitgranodiorit	120 g/t
Granulitgebirge: variskische Granite	20 g/t
Lausitzer Granodiorite	20—120 g/t
Stolpener Stockgranit	10 g/t
Königshainer Stockgranit	10— 15 g/t
Rumburger Granit	10— 20 g/t
Bröckengranite	max. 20 g/t
Ramberg	10 g/t
Rotgneise des Erzgebirges (Blatt Zöblitz)	10 g/t
Augengneis Totenstein/Schwarzenberg	120 g/t

Die variskischen Gesteine des Henneberges enthalten etwa 20 g V/t.

Die praevariskischen Magmatite bei Hirschberg/Gefell/Reuth unterschei-

den sich nicht von dem Mittelwert der praevariskischen Granite des Grundgebirges Südlapplands (S a h a m a 1945: 17 g/t). Der Ilmtal — Suhler Granit zeigt wesentlich stärkere Vanadiumlinien. Sie entsprechen denen der Eichplatten vom Standarddiabas W 1 (1 : 1 mit Quarzmehl verdünnt = 120 g/t V). Auch in den Graniten des Ruhlaer Sattels ist das Vanadium in dieser Größenordnung vorhanden. Ein Unterschied zwischen den älteren Chloritgneisen und den variskischen Gesteinen (Gerberstein, Herges) konnte nicht festgestellt werden.

Im thüringischen Bereich ist das Fehlen der Vanadiumlinie 4379,24 Å im Granitspektrum des Großen Burgberges bemerkenswert.

Von den sächsischen Plutonen haben die variskischen Zinngranite von Geyer, Ehrenfriedersdorf, Altenberg, Markersbach und Eibenstock ausnahmslos Vanadiumkonzentrationen, die an der Nachweisgrenze des angewandten Verfahrens liegen.

Der Granit von Bobritzsch-Naundorf und die variskischen Intrusionen des Granulitgebirges zeigen dagegen einen etwas höheren Vanadiumwert.

In der Elbtalzone haben die älteren variskischen Gesteine (Hornblendebiotitgranit und Hornblendesyenit) die höchsten Vanadiumgehalte. Im Meißener Massiv scheint mit abklingender tektonischer Beanspruchung der Vanadiumgehalt zu sinken.

Geringe V-Werte (< 10 g/t V) haben die Turmalingranite. Bemerkenswert ähnlich sind die Vanadiumgehalte der erzgebirgischen Rotgneise aus dem Bereich des Kartenblattes Zöblitz.

Im Lausitzer Massiv ergeben die Stockgranite schwächere Vanadiumlinien als die Granodioritproben. Sie sind in den Spektren von Proben des Stolpener Stockgranites schwächer als in denen des Königshainer Stockgranites.

Obleich das Vanadium also nicht zur Unterscheidung variskischer und praevariskischer Granite herangezogen werden kann, ist innerhalb des variskischen Magmatismus eine A b n a h m e d e s V a n a d i u m - g e h a l t e s mit abnehmendem geologischen Alter zu verzeichnen: Die meisten tektonisch unbeanspruchten Stockgranite haben Vanadiumkonzentrationen um 10 g/t.

Beachtlich erscheint der geringe V-Gehalt des praevariskischen Gesteins vom Teufelskanzelsteinbruch bei Greiz (Silberbergporphyroid). Dieses Gestein fiel bereits durch einen extrem hohen Lithiumwert auf. Auch die variskischen „Lithionitgranite“ haben einen extrem geringen Vanadiumwert! Eine solche Gesetzmäßigkeit verdient Beachtung und verspricht eine interessante Teilarbeit zur Geochemie des Lithiums und des Vanadiums in den Glimmermineralien des subsequenter Magmatismus.

Es sei der Hinweis nicht versäumt, daß im Praekambrium des Baltischen Schildes auch in den jüngsten Graniten, den Rapakivigesteinen, der Vanadiumgehalt unter dem der älteren archaischen Gesteine liegt.

Molybdän und Wolfram

Die Lagerstätten dieser beiden Schwermetalle sind stets an granitische Muttergesteine gebunden. Das Vorkommen von Molybdänglanz, Wolframit und Scheelit in den jungen variskischen deutschen Graniten und ihren Kontaktgesteinen ist bekannt. Wenig wissen wir dagegen über den Gehalt der beiden Elemente in den praeariskischen Magmatiten Mitteleuropas. Die Suche nach Wolfram- und Molybdänlinien in den Glimmschichtspektren der untersuchten Gesteine ergab eine beachtliche Armut der alten Granite an Molybdän und Wolfram. Aber auch in vielen variskischen Gesteinen wurde weder Molybdän noch Wolfram gefunden.

Das Molybdän scheint im Untersuchungsgebiet nicht typisch für Granite einer orogenen Serie zu sein. Es tritt sowohl in praeariskischen Gesteinen als auch — erwartungsgemäß — in den jungen Plutonen auf. Die stärksten Molybdänlinien ergaben Proben des Kirchberger Granits und der Zinngranite von Geyer/Ehrenfriedersdorf. Etwas schwächer traten die Linien in den Spektren des Königshainer Stockgranits und des roten Henneberggranits auf. Auch der Burgberggranit führt Molybdän. In der gleichen Größenordnung — etwa 2,5 g/t — bewegen sich die Molybdängehalte der Harzgranite, des Schneeberger Biotitgranits und des Zweiglimmergranits von Schwarzenberg.

In einigen Porphyroiden wurde Molybdän nachgewiesen: Apelsbach, Bärenriegel, Bretmühle und Teufelskanzel. Eine Probe des Augengneises vom Totenstein in Schwarzenberg enthielt wesentlich mehr als 6 g Mo/t.

Während der Lausitzer Granodiorit Molybdän unterhalb der Nachweisgrenze enthält, konnte es im älteren Rumburger Granit nachgewiesen werden.

Wesentlich weniger deutsche Granite führen Wolfram. In keiner Probe eines praeariskischen Granites konnte Wolfram sicher nachgewiesen werden. Die höchsten Wolframkonzentrationen sind in den jungen Stockgraniten von Altenberg, Geyer/Ehrenfriedersdorf und Markersbach vorhanden. Weniger stark sind die Linien aus Proben des Granits von Sparnberg — Pottiga, des Mittweidaer Granits, des Granits von Bobritzsch-Naundorf und des Stolpener Stockgranits aus dem Lausitzer Massiv. Das Muttergestein der Wolframitlagerstätte von Tirpersdorf dürfte der feinkörnige Nachschubgranit der westerzgebirgischen Plutone sein: während die grobkörnigen Gesteine von Röthenbach-Wildenau und vom Steinbruch der Schützenhöhe bei Kirchberg kein Wolfram enthalten, konnte es im feinkörnigen Gestein von Saupersdorf nachgewiesen werden. Auch der Eibenstein-Turmalingranit führt etwas Wolfram. Gerade noch sichtbar, entsprechend einem Gehalt von 80 g W/t, sind äußerst schwache Wolframlinien bei 2896,44 Å in Aufnahmen der Henneberggranite und im Königs-

hainer Stockgranit. Diese Ergebnisse erlauben uns, das Auftreten des Wolframs als typisch für manche variskische deutsche Granite anzunehmen. Dagegen ist das Molybdän nicht als Leitelement geeignet. In guter Übereinstimmung mit diesen Resultaten steht der Befund, daß fast alle wirtschaftlich wichtigen Wolframlagerstätten von jungen variskischen und postvariskischen Granitmassiven abzuleiten sind: dies gilt sowohl für die chinesische Kiangsiprovinz als auch für die reichen Vorkommen von Malaya/Burma (Oberkretazisch-alttertiäre Granite), Nordwestspanien und Frankreich (variskische Granite), ferner auch für die nordamerikanischen Lagerstätten (alttertiäre Cordillierengranite). Die größte Molybdänglanzlagerstätte der Welt — Climax/Colorado — setzt dagegen in einem praevariskischen Granit auf.

Nickel und Kobalt

V. M. Goldschmidt (nach Rankama 1949, Tabelle 34.2) gibt für Kobalt in Graniten einen Durchschnittsgehalt von 0,0008% Co an. Diese Konzentration liegt an der Nachweisgrenze des benutzten Analysenverfahrens. Erwartungsgemäß fehlte die „letzte Linie“ Co I 3453,5 Å in sehr vielen Granitspektren. Eine Beschränkung auf eine der altersverschiedenen Gruppen war nicht feststellbar. Einige Granitmassive fallen durch größere Co-Gehalte ihrer Proben auf. Sowohl die Gesteine des Ilmtal — Suhler Granites als auch die Granodiorite von Dohna und Laas sowie die meisten Proben der Lausitzer Granodiorite ergeben deutlich die Linien Co I 3405,82 Å und Co I 3453,51 Å. Von den praevariskischen Gesteinen scheinen die Chloritgneise des Ruhlaer Sattels die höchsten Kobaltgehalte zu besitzen. In der gleichen Größenordnung liegen die Co-Konzentrationen des Weesensteiner Biotitgranits und des Hornblende-Syenits vom Plauenschen Grund. Diese Gehalte liegen deutlich über 20 g Co/t. Es sind granitische Gesteine, die nicht als Muttergesteine der im mitteldeutschen Raum so zahlreichen Gänge der silberführenden Co-Ni-Bi-U-Formation angesehen werden können. Diese „Erzbringer“ — so der Biotitgranit von Schneeberg — zeigen nur schwache oder gar keine Co-Linien. Es ist dies ein beachtenswerter Gegensatz zur Geochemie der Elemente, deren Lagerstätten überwiegend im pneumato-lytischen Stadium gebildet werden. In den erzfreien Proben der jungen variskischen Zinngranite ist stets Sn (neben Molybdän und Wolfram) nachweisbar.

Leider wurden durch das Zerkleinerungsverfahren Nickelspuren in die Analysensubstanz eingetragen, so daß dieses Element nicht im Rahmen der vorliegenden Abhandlung berücksichtigt werden kann. Man findet übrigens beim Studium der Literatur, daß fast alle Autoren, welche Nickel neben Chrom und Mangan in Eruptivgesteinen bestimmten, keinerlei Angaben über ihre Zerkleinerungsmethode veröffentlichten.

Silber

In keiner Probe konnten die Linien Ag I 3280,68 Å und Ag I 3382,89 Å im Aufnahmebereich des UV-Spektrographen nachgewiesen werden. Es ist also nicht möglich, auf Grund der Spektralanalyse einer Granitprobe ohne Anreicherung das Muttergestein von Gängen der Silber-Kobalt-Nickel-Wismut-Uranformation festzustellen. Dagegen scheint der Nachweis stärkerer Zinn-, Blei-, Wolfram- und Molybdänlinien in Granitspektren nur typisch für solche Gesteine zu sein, deren enge Bindung an die entsprechenden magmatischen Lagerstätten bekannt ist.

Auch H. Hamaguchi und R. Kuroda bedauerten 1959: „There is a scarcity of reliable information on the silver content of igneous rocks. Because of the extremely low concentrations of silver in common igneous rocks, it is usually impossible to determine this element directly in a variety of igneous rocks even with sensitive spectrochemical procedures.“ Mit einem Anreicherungsverfahren fanden diese Autoren in sieben japanischen Graniten den Mittelwert von 0,037 g Ag/t. 27 Granodiorite ergaben einen Durchschnittswert von 0,050 g Ag/t.

Zink

Die Empfindlichkeit der Linie Zn I 3345,02 Å ist recht gering. Erst bei Anwendung einer 10 mm tiefen Kathodenbohrung trat sie in einigen Granitspektren auf. Irgendwelche Aussagen über die Konzentration dieses Schwermetalls in den untersuchten Gesteinen lassen sich erst nach vorheriger Anreicherung machen. J. M. Bray, der 39 Colorado-granite tertiären und praekambrischen Alters nach dem gleichen Verfahren untersuchte, konnte in 33 Gesteinen ebenfalls kein Zink nachweisen.

K. H. Wedepohl verdanken wir die Ergebnisse einiger quantitativer Zinkbestimmungen variskischer deutscher Granite (1953). Nach diesem Autor, der die Anreicherung im Doppelkohlebogen benutzte, beträgt der Durchschnittsgehalt der europäischen Granite 20 g Zn/t (amerikanische Granite 58 g/t). Für den Brockengranit werden 19 g Zn/t angegeben; der Köseinegranit enthält 13 g Zn/t, der Henneberg nur 8 g Zn/t.

Über die Verteilung des Zinks in altersverschiedenen Graniten eines Kristallgebietes liegen bisher keine Ergebnisse vor. Auch Rankama (1946, S. 15) bedauert diesen Mangel: „The spectrographic data concerning the distribution of this element is too scarce to allow of any conclusions being drawn.“

Gallium

Dieses Element tritt in den untersuchten Graniten bemerkenswert konzentrationsgleich auf. Wo geringfügige Abweichungen — charakterisiert durch das Fehlen der Ga-Linien im 3. und 4. Teilspektrum bei

fraktionierter Aufnahme — auftreten, ist keine Abhängigkeit vom geologischen Alter der Gesteine festzustellen.

Auch Th. G. S a h a m a und K. R a n k a m a (1938, S. 7) betonen, daß Gallium als Leitelement ungeeignet ist: „... the changes in gallium in the Finnish Archaean granites are relatively small. Thus there would be rather poor possibilities for the use of gallium as an Index Element.“

Ein sehr geringer Galliumgehalt wurde in den Proben des variskischen Döhlener Granites festgestellt.

Germanium

Bei Verdampfung der Granitproben aus 6 und 8 mm tiefen Kathodenbohrungen wurden keine Ge-Linien erhalten. Nach V. M. G o l d s c h m i d t und Cl. P e t e r s gelingt durch Einwaage von 30 mg Substanz in 10 mm tiefe Bohrungen der Nachweis von 0,0001% GeO_2 . Die Linie Ge I 2651,15 Å konnte bei Anwendung der erwähnten Arbeitsvorschrift in vielen Granitspektren erhalten werden. Intensitätsunterschiede ließen sich jedoch beim Vergleich der Spektren verschiedener Granite nicht feststellen.

Ohne zeitraubendes Anreicherungsverfahren ist somit bei rein emissionspektroskopischer Spurenelementanalyse von Graniten das Germanium nicht als Leitelement zu benutzen.

Zinn

„No positive spectrographic determinations of the tin content of granites are available ...“ mußte K. R a n k a m a 1945 feststellen, als er nach Leitelementen suchte.

Der Zinnreichtum der variskischen Erzgebirgsgranite war bereits im Mittelalter bekannt. Die Stockgranite von Geyer und Ehrenfriedersdorf, die von Altenburg Zinnwald, Bärenstein, Schellerhau, Sadisdorf, Kipsdorf sowie der Eibenstocker Granit sind die Muttergesteine der ehemals reichen und auch heute noch vielerorts bauwürdigen Zinnlagerstätten im sächsischen Erzgebirge.

Wenig ist dagegen über den Zinngehalt der Thüringer Granite bekannt. Die in der Erläuterung zu Blatt Hirschberg a. d. Saale von E. Z i m m e r m a n n gemachten Ausführungen über einen alten Bergbau am Büchig im Bereich des Hirschberger Gneisgranites würden für die Existenz praevariskischer Zinngranite sprechen, falls sich in den Proben des Hirschberger Gesteins Zinn nachweisen ließe. Jedoch konnte dieses Element in den Proben Weidenbachtal und Mühlberg/Gefell nicht gefunden werden. Auch die praevariskischen Granite bei Gefell — Reuth und die alten Granite des Schwarzbürger Sattels sind frei von Zinn. Dies gilt auch für die Porphyroide bei Greiz. Dagegen sind in einigen Porphyroiden des Schwarzbürger Sattels schwache Zinnlinien nachweisbar.

Daß die Zinnvererzung am Büchig südlich Hirschberg auf den in der Tiefe verborgenen variskischen Granit von Sparnberg/Pottiga zurückgeführt werden muß, zeigten einige Spektren dieses 1957 durch eine Bohrung an der Saale angetroffenen Zweiglimmergranits (Tab. 5).

Im Bereich des Ruhlaer Sattels enthalten weder die (?) assyntischen Chloritgneise noch die variskischen Intrusiva Zinn. In den Gesteinen des variskischen Hennebergplutons ist Zinn vorhanden. Auch das Gestein des Großen Burgberges auf Blatt Masserberg führt Zinn.

Erwartungsgemäß ergaben die Spektren der variskischen Granite von Bergen/Kirchberg/Eibenstock, Altenberg, Geyer/Ehrenfriedersdorf und Bobritzsch — Naundorf hohe Zinngehalte. In der Elbtalzone muß man zinnreiche und zinnfreie Granite unterscheiden. Die Gesteine des Meißener Massives enthalten kein Zinn, ebenso die Granodiorite von Dohna und Laas. Der Markersbacher Granit enthält Zinn in der Größenordnung der Altenberger Proben. Überraschend wurden in den Turmalingraniten von Gottleuba starke Zinnlinien gefunden. Das Gestein von Miltitz führt dagegen kein Zinn!

Die Granulitgebirgsgranite sind arm an Zinn. Es wurden nur schwache Linien nachgewiesen.

Im Lausitzer Massiv fehlt das Zinn sowohl in den Granodioriten als auch in den jungen Stöcken.

Die Harzgranite und die Proben des Zweiglimmergranits des Fichtelgebirgsmassives enthalten alle Zinn, jedoch ist der Gehalt stets geringer als in den sächsischen Gesteinen.

Es ließ sich feststellen, daß das Auftreten von Zinnlinien in einer Granitprobe nicht typisch für variskische Gesteine ist, denn auch die Proben der (?) assyntischen Rotgneise enthalten Zinn.

1960 erschien von Borchert und Dybek eine Zusammenfassung der in neuerer Zeit durchgeführten Untersuchungen über die Verteilung von Sn in Mineralien und Gesteinen, doch ist leider keine Angabe der jeweiligen Intrusionszeit berücksichtigt worden.

Blei

Das Ergebnis eines kritischen Vergleichs der Bleikonzentrationen in Graniten verschiedenen Alters faßt Rankama 1945 wie folgt zusammen: „... it will become evident that the highest lead contents are shown by the youngest Archean granites of South Lapland. In the late Pre-Cambrian rapakivi granites the lead content is still higher, while the Mesozoic granites are comparable with the youngest South Lapland granites (average 0,003% PbO).“

Über den Bleigehalt der deutschen Granite ist außer der Größenordnung wenig bekannt. J. Ottemann fand im Eibenstocker Granit 2,0 g/t; für Proben der Granite von Schellerhau, Epprechtsstein und vom Brocken gibt er 7,7, 5,0 und 12 g/t an. G. Deleon und L. H. Ahrens fanden in zwölf Graniten Jugoslawiens 12—32 g Pb/t.

Die Übersichtsaufnahmen ergaben, daß in den meisten praevariskischen Graniten der Bleigehalt an der Nachweisgrenze liegt. Unter gleichen Bedingungen aufgenommene Eichproben vom Standardgranit und dem W 1-Gestein (sowie weitere durch Verdünnung mit bleifreiem Quarzpulver erhaltene Proben) wurden visuell mit den ersten Teilspektren der deutschen Magmatite verglichen.

Es ergab sich, daß die meisten variskischen deutschen Granite durch deutlich höhere Bleiwerte von vielen praevariskischen Gesteinen zu unterscheiden sind:

	Pb
Granite des Schwarzburger Sattels	0— 7 g/t
Porphyroide des Schwarzburger Sattels	3,5—15 g/t
Burgberg-Granit	15 g/t
Ilmtal — Suhler Granit	7 g/t
Gerbersteingranit	15 g/t
Trusetalgranit	25 g/t
Chloritgneis westlich Mittlerer Beerberg	—
Biotit-Oligoklas-Gneis Brotterode	25 g/t
Henneberggranite	15—30 g/t
Granit von Döhlen	—
Hirschberger Granitgneis	0— 7 g/t
Praevariskische Granite von Gefell/Reuth	0— 7 g/t
Porphyroide bei Greiz und Netzsckau	—
(Ausnahmen: Teufelskanzel, Bretmühle)	15—20 g/t
Bergener Granit	20—25 g/t
Kirchberger Granite	25—30 g/t
Eibenstocker Turmalingranit	7 g/t
Granit von Schneeberg	15—20 g/t
Zweiglimmergranit Schwarzenberg	20—25 g/t
Granit von Altenberg	15—20 g/t
Granit von Geyer	15 g/t
Granit Greifensteine/Ehrenfriedersdorf	25 g/t
Granit von Bobritzsch	—
Dohnaer Granodiorit	5—10 g/t
Hornblendegranit Weesenstein	10—15 g/t
Syenit Plauenscher Grund	10—15 g/t
Meißener Hauptgranit Gasern	10—15 g/t
Riesensteingranit	20 g/t
Granit von Markersbach	— 7 g/t
Turmalingranite Gottleuba	— 7 g/t
Turmalingranit Miltitz	30 g/t
Granodiorit von Laas	— 7 g/t
Mittweidaer Granit	25—30 g/t
Berbersdorfer Granit	10—15 g/t
Augengneis Totenstein Schwarzenberg	10—15 g/t
Rotgneise Blatt Zöblitz	7—10 g/t
Lausitzer Granodiorite	10—15 g/t
Stockgranit von Stolpen	10 g/t
Stockgranit Königshain	15—20 g/t
Rumburger Granit	25 g/t
Brockengranite	30 g/t
Ramberg	20 g/t

Diese Werte ordnen sich gut in das umfassende W e d e p o h l s c h e Schema (1956) ein, welches folgende Mittelwerte enthält: Granite 19 g Pb/t, Granodiorite 15 g Pb/t, Gneise 23 g Pb/t.

A r s e n

Die Hauptnachweislinien dieses Elements im ultravioletten Bereich sind nicht besonders empfindlich (etwa 0,01% As). Allerdings wird der Nachweis erleichtert durch die hohe Flüchtigkeit des Arsens. Bei Benutzung einer ausreichend tief gebohrten Kathode erhält man die Arsenspektrallinien im ersten Spektrum einer Fraktionsserie. Koinzidenz mit einer Bande und ein geringer Verstärkungseffekt vor der Kathode lassen den Nachweis der geringen As-Spuren in fast allen untersuchten variskischen Graniten sowie in sämtlichen praevariskischen Gesteinen nicht zu.

Lediglich in einigen Proben des Hennebergplutons, und zwar nur im blauen Biotitgranit und im Gestein des Silberberges im Sormitztal, wurde Arsen sicher nachgewiesen.

Diskussion der Ergebnisse (regional-geologisch)

A. Th ü r i n g i s c h e G r a n i t e

In den verschiedenen geologischen Baueinheiten — Ruhlaer Sattel, Thüringer Wald, Schwarzburger Sattel, Ostthüringisches Schiefergebirge — können emissionsspektroskopisch ältere granitische Gesteine von jungen variskischen Graniten unterschieden werden. Innerhalb dieser altersverschiedenen Gruppen ist abermals eine Unterteilung vorzunehmen:

Die praevariskischen Magmatite umfassen Gneise, „graphophyrische Granitporphyre mit Übergängen zu Graphophyrgranit“ (S c h r o e d e r 1956, S. 71), relativ unbeanspruchte Granite (Glasbach) und die Gruppe der „Porphyroide“.

Zur variskischen Serie gehören Granite, die von der Erosion bereits früh erfaßt wurden (Ilmtal — Suhler Granit, Gerbersteingranit, Trusetalgranit) sowie saure, an leichtflüchtigen Elementen reiche „Stockgranite“, deren Abtragung wenig fortgeschritten ist (Henneberg).

Typisch für die alten Granite Thüringens ist das Fehlen des Elements Caesium bei gleichzeitig geringem Berylliumgehalt < 1 g/t.

Rubidium-arme Gesteine gehören immer dem praevariskischen Magmatismus an.

Lithiumarmut (< 25 g/t Li) ist charakteristisch für praevariskische Gesteine, wenn die Rubidiumgehalte gleichzeitig unter 150 g/t liegen.

Im thüringischen Bereich sind zwei Arten variskischer Stockgranite zu unterscheiden:

- I. Der Caesium-freie, Lithium- (Barium- und Strontium-) arme, aber Beryllium- und Rubidium-reiche Burgbergtyp.
- II. Die Caesium-, Lithium-, Beryllium-, Rubidium-reichen und teilweise arsenhaltigen Henneberggranite.

Die unterschiedlichen Lithium- und Rubidiumkonzentrationen — in einigen Fällen auch abweichende Beryllium- und Caesiumwerte — gestatten es nicht, die praevariskischen Granite des Thüringer Landes zu einer Gruppe zusammenzufassen.

Die Granite des Schwarzburger und des Ruhlaer Sattels (Chloritgneise) sind charakterisiert durch geringe Lithium- und Rubidiumwerte, fehlende Caesiumlinien in ihren Spektren sowie Berylliumgehalte unter 1 g/t.

Die jüngeren Porphyroide des Schwarzburger Sattels — Typ „Apelsbach“ — sind Lithium-, Rubidium- und Beryllium-reiche Gesteine.

Das Gestein aus dem Bärentiegelsteinbruch läßt sich durch geringere Gehalte dieser Spurenelemente gut vom Apelsbach-Porphyr oid unterscheiden. Als weiterer Unterschied sei der hohe Gehalt des Apelsbach-Gesteins an Scandium, Yttrium und den Seltenen Erden Cer, Lanthan und Neodym hervorgehoben.

Im Nebensattel von Hirschberg, Gefell nimmt das „Rosenbühlgestein“ durch seinen hohen Rubidiumgehalt eine Sonderstellung ein. Die geringen Berylliumwerte und niedrigen Caesiumgehalte sind aber allen Gesteinen der Übertageaufschlüsse im Bereich der Kartenblätter Hirschberg a. d. Saale und Gefell eigen.

1957 wurde durch eine Bohrung der Staatlichen Geologischen Kommission im Bereich des bekannten Kontakthofes von Sparnberg ein Zweiglimmergranit erfaßt. Wir verdanken dem freundlichen Entgegenkommen des Bearbeiters, G. Meinel, einige Proben des Eruptivgesteins. Es handelt sich bei dem Gestein um einen Wolfram-führenden Zinngranit mit hohem Rubidiumgehalt. Von den variskischen Graniten des Ostthüringischen Schiefergebirges, die durch den Anschnitt der Erosion bereits heute erfaßt sind — Henneberg, Sormitztalgranit, Helmsgrün, Döhlen —, unterscheidet sich der Granit von Sparnberg durch seinen sehr hohen Zinngehalt und etwas geringere Li- und Be-Gehalte. Ferner fehlt der für die Gesteine des Henneberges und des Silberberges im Sormitztal charakteristische hohe Arsengehalt. Das Element Caesium konnte in allen Proben deutlich nachgewiesen werden.

Beim Vergleich mit Spektralaufnahmen der Zinngranite des Erzgebirges — Eibenstock, Ehrenfriedersdorf, Schellerhau, Altenberg — fällt auf, daß die Proben von Sparnberg/Pottiga bei etwa gleicher Größenordnung des Zinngehaltes weniger Lithium enthalten.

Die praevariskischen Graphophyrgranite im Gebiet Gefell/Mißlareuth und der Hirschberger „Gneis“ enthalten — durch ihre Spektren deutlich von denen des variskischen Granits von Sparnberg unterschieden —

weniger Caesium, Lithium, Rubidium und Beryllium; außerdem ist der Bariumgehalt des Sparnberger Gesteins beachtlich geringer als in den erwähnten alten Graniten. Wolframführung und Zinngehalt erlauben eine weitere eindeutige Abgrenzung der altersverschiedenen Granite des ostthüringischen Raumes.

Es wurde bei der Bearbeitung der Porphyroide bei Greiz im Bergaer Sattel stets betont, daß zwischen den Gesteinen der Bretmühle und des Silberberges keine wesentlichen Unterschiede bestehen.

Ein Vergleich der Lithium-, Blei-, Molybdän- und Yttriumwerte zeigt jedoch, daß sich hier offenbar Gesteine mit recht unterschiedlichem Chemismus unter dem Sammelnamen „Porphyroid“ verbergen.

B. Erzgebirgsplutone

Die variskischen Granite des Westerzgebirges von Bergen — Lauterbach, Kirchberg, Eibenstock — Neudeck, Schneeberg und Schwarzenberg führen hohe Lithium- (80—300 g/t) und Rubidiumgehalte (280 bis 1120 g/t). Die höchsten Berylliumwerte der Untersuchungsreihe sind gleichfalls zu erwähnen. In sämtlichen Proben wurden starke Caesiumlinien registriert.

Bereits durch diese vier Leitelemente lassen sich die jungen Granite gut von den praevariskischen Gesteinen im Westen des Untersuchungsgebietes (Schwarzburger und Ruhlaer Sattel, Hirschberg/Gefell/Reuth) abgrenzen. Einzelne Granite — Eibenstock, Saupersdorf — fallen durch ihren Wolframgehalt auf. Alle variskischen Proben führen Zinn und mehr Blei und Molybdän als die praevariskischen Granite. Ferner unterscheiden sich die westerzgebirgischen Plutone durch geringe Yttriumwerte von den alten Magmatiten Thüringens. Die kleinen Zinngranitstöcke bei Geyer und Ehrenfriedersdorf enthalten mit rund 400 g Li/t, 1850 g Rb/t und 18 g Be/t auch für Granite beachtlich hohe Konzentrationen, wie sie in den praevariskischen Graniten Mitteldeutschlands zusammen nicht auftreten.

Auch die übrigen variskischen Massive des östlichen Erzgebirges Bobritzsch — Naundorf, Altenberg/Schellerhau — enthalten in bezug auf Lithium, Rubidium, Caesium und Beryllium die großen „variskischen“ Konzentrationen.

Der im Zentrum der Freiburger Graugneiskuppel aufsetzende Biotitgranit von Bobritzsch — Naundorf nimmt innerhalb der variskischen Granite auf Grund seiner hohen Gehalte an Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer und Neodym eine gewisse Sonderstellung ein.

Die heute als Rotgneise vorliegenden praevariskischen Granite des Erzgebirges sind auf Grund ihres Spurenelementgehaltes gut von den besprochenen variskischen Graniten zu unterscheiden:

In Schwarzenberg sitzt der variskische Zweiglimmergranit mitten in einem Augengneis (gn α der geologischen Spezialkarte), der nach den

Untersuchungen S c h e u m a n n s zu den Rotgneisen gerechnet werden muß. Die Proben Totenstein (gn α) und Rockelmann (Zweiglimmergranit) sind daher besonders geeignet, die Unterschiede der altersverschiedenen Magmatite zu erläutern. Zwei weitere Rotgneisproben aus dem Bereich des Kartenblattes Zöblitz — aus Aufschlüssen, denen die Belegstücke der S c h e u m a n n s c h e n Arbeit, 1932, entstammen — stimmen mit der Größenordnung der Schwarzenberger Augengneisprobe gut überein.

Die beiden altersverschiedenen Schwarzenberger Granite unterscheiden sich sehr in ihren Lithium-, Rubidium-, Caesium-, Beryllium-, Zinn- und Bleikonzentrationen. Stets sind die entsprechenden Spektrallinien in den Aufnahmen des Zweiglimmergranits stärker.

Die Spektren der Zöblitzer Rotgneise zeigen jedoch, daß es auch zinnreiche alte Granite im Erzgebirge gibt.

Im allgemeinen enthalten die untersuchten Rotgneise höhere Gehalte an Lanthan, Cer und Neodym als die variskischen Granite.

Das Yttrium scheint sich dagegen wie in den variskischen Plutonen zu verhalten: Stets fehlen in den zinnreichen Gesteinen die Yttriumlinien.

C. Elbtalzone

Man muß in diesem Teil des Untersuchungsgebietes Caesium-freie und gleichzeitig Beryllium-arme Granite und Granodiorite von Graniten trennen, die wesentlich höhere Konzentrationen dieser Leitelemente aufweisen.

Die erste Gruppe wäre nach den in Thüringen und im Erzgebirge gesammelten Erfahrungen der praevarikischen Gruppe zuzuordnen. Es fallen hierunter die Turmalingranite von Gottleuba und Miltitz sowie die Biotitgranodiorite von Dohna und Laas.

Eine gewisse Schwierigkeit entsteht bei der Gegenüberstellung dieser Gesteine mit den Vertretern des variskischen Meißener Massives. Einmal enthalten die Granite des Meißener Gebietes relativ wenig Caesium, zweitens schwanken auch innerhalb des Massivs die Spurenelementkonzentrationen nicht unerheblich.

Die älteren, tektonisch beanspruchten Hornblende-Biotitgranite und Syenite enthalten stets weniger Lithium, Rubidium und Beryllium als die jüngeren Intrusionen. Der Caesiumgehalt scheint dagegen nicht solchen Schwankungen zu unterliegen.

Wir möchten deshalb diesem Leitelement den Vorzug geben und die Caesium-freien Gesteine als nicht zur variskischen Orogenese gehörend betrachten.

Es sei daran erinnert, daß auch in den Proben des Lausitzer Granodiorits deutliche Caesiumlinien gefunden wurden. Dies ist ein bemerkenswerter Gegensatz zu den Elbtalgranodioriten.

Der Spurenelementgehalt der Turmalingranite zeigt, daß man diese Gesteine mit keinem anderen der untersuchten granitischen Gesteine

der Elbtalzone vergleichen kann. Typisch für sie sind geringe Lithium- und Berylliumgehalte, der fehlende Caesiumgehalt sowie ein hoher Bor-gehalt.

K. H. S c h e u m a n n hat besonders auf diesen Turmalinreichtum hingewiesen und dieses Argument gegen ein frühvariskisches Alter der tektonisch beanspruchten Gesteine benutzt.

Nach unseren Ergebnissen führen die Granite von Gottleuba reichlich Zinn. Diese Beobachtung spricht gleichfalls gegen die frühvariskische Entstehung.

Berylliumarmut und Borreichtum sowie Zinnführung sind dagegen auch Merkmale der praevariskischen Rotgneise von Blatt Zöblitz. Ein gewisser Unterschied besteht zwischen den Proben Cratza/Hellendorf und Tannenbusch/Gottleuba und dem Turmalingranit von Miltitz: Während die Gottleubaer Turmalingranite nicht selten in drei Teilspektren Zinnlinien zeigen und nur schwache Bleilinen zu registrieren sind, enthält das Miltitzer Gestein deutlich mehr Blei, dagegen fast kein Zinn.

Der Markersbacher Biotitgranit zeigt in seinem Leitspurenelementgehalt alle Merkmale eines spätvariskischen Stockgranits. Der Aufschluß, in dem die Probeentnahme erfolgte, liegt nur zwei Kilometer vom Steinbruch Cratza/Hellendorf im Gottleubaer Turmalingranit entfernt. Beide Gesteine können als Repräsentanten der spätektonischen Stockgranite der letzten im mitteldeutschen Raum wirksamen Orogenesen angesehen werden.

Turmalingranit von Gottleuba
praevariskischer Stockgranit

Li	3,7 g/t
Rb	200 g/t
Be	1 g/t

Caesium nicht nachweisbar
Bor- und Zinn-reich

Biotitgranit von Markersbach
variskischer Stockgranit

74,4 g/t
372 g/t
4 g/t

hoher Caesiumgehalt
Bor- und Zinn-reich

D. L a u s i t z e r M a s s i v

Keins der berücksichtigten Spurenelemente ist geeignet, den Westlausitzer (Demitz — Thumitzer) Granodiorit vom Ostlausitzer oder Seidenberger Granodiorit zu unterscheiden.

Es besteht folglich keine Veranlassung, im Lausitzer Massiv zwei altersverschiedene Granodiorite auszuscheiden.

Deutlich ausgeprägt sind dagegen die Unterschiede zwischen den Stockgraniten und dem älteren Granodiorit:

Die jungen variskischen Granite der Lausitz sind Rubidium- und Beryllium-reicher als die Granodiorite.

Die Stockgranite verkörpern den Lithium- und Caesium-armen Typ, der bereits in Thüringen im Gestein des Großen Burgberges und im Zweiglimmergranit von Sparnberg — Pottiga gefunden wurde.

Der Spurenelementgehalt gestattet es, die Proben des Stolpener Stockgranits (extrem Lithium-, Strontium- und Barium-arm) von denen des Königshainer Granits (Molybdän-haltig) zu unterscheiden.

Im Gegensatz zu den Elbtalgranodioriten von Dohna und Laas führt der Lausitzer Granodiorit in seinen Spektren deutlich sichtbare Caesiumlinien. Bemerkenswert ist der geringe Berylliumgehalt des Lausitzer Granodiorits bei mittleren Lithium- und Rubidiumwerten. Er ähnelt in dieser Hinsicht dem variskischen Ilmtal — Suhler Granit des Thüringer Waldes.

Der alte Rumburger Granit ist charakterisiert durch das Fehlen der Hauptnachweislinien des Caesiums in seinen Spektralaufnahmen bei gleichzeitig geringem Berylliumgehalt. Er unterscheidet sich damit sowohl von den spätvariskischen Stockgraniten von Königshain und Stolpen als auch vom Granodiorit. Stets konnte in den Proben des Rumburger Granits etwas Zinn nachgewiesen werden. Wie bei allen untersuchten praevariskischen und variskischen zinnführenden Graniten waren Yttriumlinien nicht nachweisbar. Molybdän und Blei treten als Spurenelemente im Rumburger Granit auf.

E. Harz und Kyffhäuser

Im variskischen Pluton des Brockenmassivs wurde die Tektonik durch H. Cloos (1921) und die Petrographie durch Erdmannsdörfer bearbeitet.

Nach der Differentiation und Auskristallisation basischer Tiefengesteine (Harzburgit, Gabbros) folgte die Hauptintrusion in Gestalt des Brocken- und des Okertalmassivs. Die roten, drusigen Ilsenburggranite beschlossen diesen magmatischen Zyklus.

Die in der vorliegenden spektrochemischen Arbeit untersuchten Proben der Brockengranite ordnen sich sehr gut in das aufgestellte Spurenelementschema ein: Hohe Gehalte an Li, Rb, Cs und Pb sind ebenso wie im Brockengranit auch im Zweiglinmergranit des Ramberges zu finden. Der Ilsensteingranit von der Paternosterklippe enthält dagegen sehr wenig Cs und Pb (unterhalb der Nachweisgrenze) und deutlich weniger Li als die Vertreter des Brockengranits und des Rambergplutons. Damit paßt dieses fleischrote Gestein sehr gut zur Gruppe variskischer Stockgranite der Lausitz (Königshain, Stolpen), Thüringens (Burgberg, Sparnberg — Pottiga) und des Meißener Massivs (Riesenstein).

Die Spektren des Kyffhäusergranits aus dem Borntal (Blatt Kelbra) unterscheiden sich sehr auffällig von denen der benachbarten Harzgranite:

Weder Cs noch Pb ließen sich nachweisen. Ein deutlicher Unterschied zum spätvariskischen Ilsensteingranit ist der weit geringere Be-Gehalt. Auf Grund dieser Befunde haben auch wir in der Übersichtskarte des bearbeiteten Kristallgebietes die Kyffhäusergranite zu der prävariskischen Gruppe gestellt.

Zusammenfassung

Die Spurenelemente von 112 variskischen und prävariskischen Graniten aus mitteldeutschen Aufschlüssen wurden spektrographisch analysiert.

Hierbei wurden folgende Elemente berücksichtigt:

Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, B, Sc, Y, La, Ce, Nd, Zr, V, Mo, W, Ni, Co, Ag, Zn, Ga, Ge, Sn, Pb und As.

Es wurden Spurenelemente gefunden, die geeignet sind, die variskischen Gesteine von den prävariskischen Magmatiten zu trennen.

Solche Elemente werden als Leitelemente erster Art bezeichnet:

Li, Rb, Cs, Be, Y, W, Pb und As.

Einige Spurenelemente können dazu dienen, bestimmte Granitplutone innerhalb eines Orogens zu unterscheiden (Leitelemente zweiter Art):

Li, Cs, Sc, Seltene Erden, Sn und Pb.

Typisch für prävariskische Granite ist ein geringer Caesiumgehalt — der stets unter 2,5 g/t liegt — bei gleichzeitig geringen Beryllium-Werten unter 1 g/t.

Rubidium- oder Lithium-arme Gesteine (< 150 g Rb/t — < 25 g Li/t) gehören stets zur prävariskischen Serie.

Es gibt jedoch auch Caesium-freie und Lithium-arme spätvariskische Granite, die sich aber durch hohe Rubidium- und Beryllium-Gehalte von den prävariskischen Graniten unterscheiden.

Einige variskische Granite sind arm an Beryllium, aber ihr Caesium-Gehalt liegt dann stets über 3 g/t.

In variskischen Graniten treten Yttrium-Gehalte nur bis 10 g/t auf. Stets führen zinnhaltige Granite wenig Yttrium.

Die Elemente Wolfram und Arsen traten nur in den Spektren spätvariskischer Granite auf.

Der Bleigehalt der alten Granite ist oft geringer als in typisch variskischen Graniten.

Die Berücksichtigung des umstehend skizzierten und in den Tabellen der folgenden Seiten nochmals zusammengefaßten Leit-Spurenelement-Schemas gibt Veranlassung zu folgenden Feststellungen:

- I. Die Elbtal-Granodiorite von Dohna und Laas sowie die Turmalingranite von Gottleuba und Miltitz gehören nicht zur variskischen Orogenese.
- II. Im Lausitzer Massiv gibt es nur einen — variskischen — Granodiorit.

Tabelle 7

Leitelemente I. Art in den variskischen und praevariskischen Graniten Mitteldeutschlands

Element	variskische Granite	praevariskische Granite
Li	30—400 g/t	3— 25 g/t
Rb	> 200 g/t	< 150 g/t
Cs	Auftreten von Cs I 8943 Å und 8521 Å in Glimmschichtspektren	selten Cs I 8521 Å
Be	≥ 2 g/t	≤ 1 g/t
Y	0—10 g/t	20 g/t
W	nur in Zinngraniten ≥ 80 g/t	nicht nachweisbar
Pb	15—30 g/t	0—7 g/t
As	nur in einigen Proben der Henneberggranite 500 g/t	nicht nachweisbar

Tabelle 8

Leitelemente I. Art in variskischen und praevariskischen Graniten Mitteldeutschlands

Ausnahmen

Element	variskische Gesteine	praevariskische Magmatite
Lithium . . .	Stockgranite von Stolpen, Königshain und Sparnberg-Pottiga Li-arm	Apelsbach-Porphyröid und Silberberg-Porphyröid (Teufelskanzel) 50 und 400 g/t!
Rubidium . .	Rb-arm: Ilmtal—Suhler und Döhleener Granit	Porphyröide des Schwarzburger Sattels und Rosenbühlgestein Rb-reich
Caesium . . .	Stockgranite von Stolpen, Königshain, Burgberg und Sparnberg-Pottiga Cs-arm	Rosenbühl und einige Porphyröide bei Greiz Cs-reich
Beryllium . .	Ilmtal—Suhler Granit und Lausitzer Granodiorit Be-arm	Apelsbach-Porphyröid u. Rosenbühlgestein Be-reich
Yttrium . . .	alle Zinngranite Yttrium-arm!	
Blei	zinnreiche Stockgranite (Eibenstock, Markersbach) sowie Döhleener Granit nur ≤ 7 g Pb/t	Porphyröide von Greiz (Teufelskanzel, Bretmühle), Rumburger Granit, Chloritgneis Brotterode: Pb-reich

Tabelle 9

Leitelemente II. Art in variskischen und praevariskischen Graniten

Element		
Scandium . . .	Unterscheidung variskischer Stockgranite arm an Sc Granite von Geyer/Ehrenfriedersdorf	reich an Sc Zinngranite von Altenberg u. Markersbach
Lithium Caesium		
	Unterscheidung der Stockgranite vom Granodiorit der Lausitz arm an Lithium Caesium unterhalb der Nachweisgrenze Stolpener und Königshainer Stockgranit	reich an Lithium Caesium führend Lausitzer Granodiorit
Caesium	Unterscheidung der Granodiorite der Elbtalzone vom Lausitzer Granodiorit Caesium unterhalb der Nachweisgrenze Granodiorite von Dohna und Laas	Caesium führend Lausitzer Biotit-Granodiorit
Lithium Caesium	Unterschiede der thüringischen variskischen Stockgranite reich an Lithium und Caesium Henneberggranite	Lithium-arm, Caesium-arm Burgberggranit Granit von Sparnberg-Pottiga

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Direktors des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena, Herrn Professor Dr. F. Heide, im Juli 1955 begonnen. Sie wurde mit Unterbrechungen, die durch die damalige Assistententätigkeit des Verfassers bedingt waren, im Jahre 1956 fortgesetzt und im Sommer 1957 beendet.

Proben der Fichtelgebirgsgranite, einige Harzgranite und ein Kyffhäusergranit sowie das Gestein von Sparnberg-Pottiga wurden zu Beginn des Jahres 1958 analysiert. Hierdurch konnten die gezogenen Schlußfolgerungen erhärtet werden.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für wohlwollende Unterstützung und ständige Förderung zu größtem Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor Dr. L. H. Ahrens, Oxford, der freundlicherweise die Standardproben G 1 und W 1 zur Verfügung stellte.

Schrifttum

- Ahrens, L. H., Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. Pergamon Press, London 1954.
- Bankwitz / Kaemmel, Das Thüringische Hauptgranitmassiv (Ilmtal — Suhler-Granit) und sein südöstlicher Rahmen. Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 1957.
- Berg, G., Mikroskopische Untersuchung von Gneisen usw. in der Umgebung von Hirschberg in Thüringen. Jb. Geol. L. A. **28**, 639 (1907).
- Berman, S., Determination of yttrium, lanthanum, cerium, neodymium and ytterbium in test sample granite G 1 and diabas W 1 by a combined chemical spectrochemical technique. Geochimica et Cosmochimica Acta **12**, 271 (1957).
- Bray, J. M., Spectroscopic Distribution of Minor Elements in Igneous Rocks from Jamestown, Colorado. Bull. Geol. Soc. America **53**, 765 (1942).
- Brinkmann, R., Die Mitteldeutsche Schwelle. Geol. Rundschau **36**, 56 (1948).
- Borchert, H., und Dybek, J., Zur Geochemie des Zinns. Chem. d. Erde **20**, 137 (1960).
- Bowen, N. L., The granite problem and the method of multiple prejudices. Geol. Soc. America Memoir **28** (1948).
- Buddington, A. F., Origin of granitic rocks in the Northwest Adirondacks. Geol. Soc. America Memoir **28** (1948).
- Cebulla, W., Beiträge zur Petrographie Thüringens usw. Diplomarbeit (Manuskript), Jena 1958.
- Degenhardt, H., Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. Geochimica et Cosmochimica Acta **11**, 279 (1957).
- Dehio, H., Eggert, J., Hohnerjäger-Sohm, M., Hörmann, H., und Kaiser, H., Begriffliche Überlegungen zum Problem des Plattenfehlers. Spectrochimica Acta **3**, 488 (1947).
- Deleon, G., and Ahrens, L. H., The distribution of Li, Rb, Cs and Pb in some Yugoslav granites. Geochimica et Cosmochimica Acta **12**, 94 (1957).
- Deubel, F., Orogenetische und magmatische Vorgänge im Paläozoikum Thüringens. Beitr. Geol. Thür. **1**, 16 (1927).
- Ebert, H., Die Elbtalzone und das Lausitzer Massiv im Bereiche des Kartenblattes Dresden. Sonderdruck aus der Erläuterung des Kartenblattes Dresden. 3. Auflage, 9 (1934).
- Ebert, H., Hornfelsbildung und Anatexis im Lausitzer Massiv. Z. dtsh. Geol. Ges. **87**, 129 (1935).
- Ebert, H., Das granitische Grundgebirge der östlichen Lausitz. Preisschr. d. Fürstl. Jablonowsk. Ges. d. Wiss., Leipzig 1943.
- Eigenfeld, R., Praevariskische Glieder der sächsisch-fichtelgebirgischen kristallinen Schiefer II. Die Kulmkonglomerate von Teuschnitz im Frankenwalde. Abh. math.-phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss. **42** (1933).
- Eigenfeld, R., Praevariskische Glieder der sächsisch-fichtelgebirgischen kristallinen Schiefer IV. Die granitführenden Konglomerate des Oberdevons und Kulms im Gebiete altkristalliner Sattelanlagen in Ostthüringen, Frankenwald und Vogtland. Abh. math.-phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss. **42** (1938).
- Engelhardt, W. v., Die Geochemie des Bariums. Chem. d. Erde **10**, 187 (1936).
- Erämsä, O., Über die Verbreitung des Indiums in finnischen Mineralen und über seine Trennung von anderen Metallen. Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A **51**, Nr. 1 (1938).

- Erämetsä, O., Sahama, Th. G., und Kanula, V., Spektrographische Bestimmungen an Rubidium und Caesium in einigen finnischen Mineralen und Gesteinen. C. R. Soc. geol. Finl. XV, Bull. Comm. geol. Finlande **128**, 80 (1941).
- Erdmannsdörfer, O. H., Die Entwicklung und jetzige Stellung des Granitproblems. Heidelberg Beitr. Min. Petr. **2**, 334 (1950).
- Escola, P., On the Origin of Granitic Magmas. Min. Petr. Mitt. **42**, 455 (1932).
- Gaertner, H. R. v., Über den Nachweis von Algonkium in Thüringen. Sitzungsber. Preuß. Geol. L. A. **6**, 39 (1931).
- Gaertner, H. R. v., Die Ausbildung des tiefen Ordoviciums in Thüringen und Sachsen. Z. Dtsch. Geol. Ges. 1932, 692 (1932).
- Gaertner, H. R. v., Schichtenfolge und Tektonik im mittleren Teile des Schwarzbürger Sattels. Geol. Jb., **54** (1933).
- Gaertner, H. R. v., Probleme des Saxothuringikums. Geol. Jb. **65**, 409 (1951).
- Gallwitz, H., Die Altersfolge der Intrusionen in der Elbtalzone. Ber. math.-phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss. LXXXVI (1934).
- Gatterer, A., and Junkes, J., Arc Spectrum of Iron from 8388—2242 Å. Specola Vaticana Castel Gandolfo 1935.
- Gerlach, W., und Schweizer, E., Die chemische Emissionsspektralanalyse, Teil I, Grundlagen und Methoden. Leipzig 1930.
- Gerlach, W., und Gerlach, W., Die chemische Emissionsspektralanalyse, Teil II, Anwendung in Medizin, Chemie und Mineralogie. Leipzig 1933.
- Gerlach, W., und Riedel, E., Die chemische Emissionsspektralanalyse. Verlag Voß, Leipzig 1936.
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Galliums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., S. 165 (1931).
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Scandiums. S. o., S. 257 (1931).
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Berylliums. S. o., S. 362 (1932).
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Bors. S. o., S. 402 (1932).
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Bors II. S. o., S. 528 (1932).
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Germaniums. S. o., S. 141 (1933).
- Goldschmidt, V. M., Bermann, H., Hauptmann, H., und Peters, Cl., Zur Geochemie der Alkalimetalle. S. o., S. 235 (1933).
- Goldschmidt, V. M., Bauer, H., und Witte, H., Zur Geochemie der Alkalimetalle II. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., Neue Folge, Fachgr. IV, 11 (1934).
- Goldschmidt, V. M., Geochemische Leitelemente. Naturwiss. **20**, 947 (1932).
- Goldschmidt, V. M., Die geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atomarten. Vid. Akad. Skr. I. M.-N. Kl., Nr. 4 (1937).
- Goldschmidt, V. M., Geochemistry. At the Clarendon Press, Oxford 1954.
- Goodspeed, G. E., Origin of Granites. Geol. Soc. America, Memoir **28** (1948).
- Gössler, F., Bogen- und Funkenspektrum des Eisens von 4555 bis 2227 Å. Fischer-Verlag, Jena 1942.

- Graupner, A., Das phyllitische Kerngebiet des Ostthüringischen Hauptsattels. Beitr. Geol. Thür. 2 (1928).
- Grout, F. F., Origin of Granite. Geol. Soc. America, Memoir 28 (1948).
- Haberland, H., Die systematische Grundlage und die Fortschritte in der Erforschung der Spurenelemente als geochemische Leitelemente in Mineralien und Erzen. Fortschr. Min. 31, 76 (1953).
- Hamaguchi, H., and Kuroda, R., Silver content of igneous rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 17, 44 (1959).
- Harder, H., Beitrag zur Geochemie des Bors. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen 5, 67 (1959).
- Hawley, J. E., and MacDonald, G., Quantitative spectrochemical analysis of some silicate and carbonate rocks and iron ores with the Stallwood air-jet. Geochimica et Cosmochimica Acta 10 (1956).
- Heide, F., Berylliummineralien vom Henneberg bei Wurzbach in Thüringen. Chem. d. Erde 16, 295 (1953).
- Heier, K. S., und Taylor, S. R., Distribution of Ca, Sr and Ba in southern Norwegian Pre-Cambrian alkali feldspars. Geochimica et Cosmochimica Acta 17, 286 (1959).
- Heier, K. S., and Taylor, S. R., Distribution of Li, Na, K, Rb, Cs, Pb and Tl in southern Norwegian Pre-Cambrian alkalifeldspars. Geochimica et Cosmochimica Acta 15, 284 (1959).
- Hempel, G., Das metamorphe Kerngebiet (Ordovicium) des Bergaer Sattels östlich der weißen Elster (Ostthüringen). Geologie 7, 1 (1958).
- Higazy, R. A., Observations on the Distributions of Trace Elements in the Perthite Pegmatites of the Black Hills South Dakota. American Mineralogist 30 (1953).
- Hohl, R., Das Klippenproblem im nordwestlichsten sächsisch-thüringischen Vogtland. Centralbl. Min. B (1930).
- Hohl, R., Das Klippengebiet von Reuth — Gefell im nordwestlichen Vogtland. Beitr. Geol. Thür. 3 (1933).
- Hohnerjäger-Sohm, M., und Kaiser, H., Berücksichtigung des Untergrundes bei der Messung von Intensitätsverhältnissen. Spectrochimica Acta 2, 396 (1947).
- Höpfner, W., Tektonik der Granite der vogtländischen Zone. Abh. sächs. Akad. Wiss., math.-phys. Kl. 41 (1929).
- Horstman, E. L., The Distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 12, 1 (1957).
- Hörmann, H., und Schopper, E., Photographische Schichten für die wissenschaftliche Photographie. Veröffentl. wiss. Zentrallab. Agfa (1939).
- Johnsen, A., Die Thüringer Porphyroide. N. Jb. Min. 27, 326 (1909).
- Kaiser, H., Über die verschiedenen Verfahren zur Auswertung der Spektren bei quantitativen spektrochemischen Analysen. Spectrochimica Acta 2, 1 (1941).
- Kaiser, H., Über Schwärzungstransformationen. Spectrochimica Acta 3, 159 (1947).
- Kaiser, H., Die systematischen Fehler bei der photographisch-photometrischen Auswertung von Spektrallinien. Spectrochimica Acta 3, 278 (1947).
- Kaiser, H., Der Einfluß des Untergrunds auf die Gestalt spektrochemischer Eichkurven. Spectrochimica Acta 3, 297 (1947).
- Kaiser, H., und Specker, H., Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren. Z. Anal. Chem. 149, 46 (1956).
- Kaiser, H., und Ritschl, R., Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Springer, Berlin 1939.
- Koch, W., Metatexis und Metablastesis in Migmatiten des nordwestlichen Thüringer Waldes. Min. petr. Mitt. 51 (1939).

- Kossmat, F., Gliederung des varistischen Gebirgsbaues. Abh. Sächs. Geol. L. A. 1 (1925).
- Kossmat, F., Geologie von Sachsen. 2. Aufl. Leipzig 1925.
- Landergren, Contribution to the Geochemistry of Boron. Arkiv f. Kemi, Min. Geol. 19 A (1945).
- Löwe, F., Optische Messungen des Chemikers und Mediziners. 6. Aufl. Steinkopff, Dresden/Leipzig 1953.
- Mannkopff, R., und Peters, Cl., Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Physik 70, 444 (1931).
- Möbus, G., Petrographisch-tektonische Untersuchungen im Lausitzer Granitmassiv. Akademie-Verlag, Berlin 1956.
- Möbus, G., Rekristallisationserscheinungen im Lausitzer Granodiorit bei Löbau/Sachsen. Geologie 7, 237 (1958).
- Moenke, H., Leitspurenelemente in variskischen und praevariskischen deutschen Graniten. Dissertation (Manuskript). Jena 1957.
- Moenke, H., Unterschiede im Spurenelementgehalt altersverschiedener deutscher Granite. Fortschr. Min. 37, 90 (1959).
- Neuhäus, H., Petrographische und chemische Untersuchungen der Granite und Ganggesteine des Henneberges bei Lehesten (Ostthüringen). Unveröffentlichte Dissertation. Jena 1943.
- Niggli, P., Das Problem der Granitbildung. Schweiz. Min. Petr. Mitt. XXII (1942).
- Noll, W., Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erde 8, 507 (1934).
- Nürnberg, A., Agfa Photomaterialien für Wissenschaft und Technik. Verlag W. Knapp, Halle 1954.
- Oftedahl, I., Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineraleinlagerungen norwegischer zinkbleiführender Vorkommen. Vid. Akad. Skr., I M.-N. Kl. 8 (1940).
- Ottemann, J., Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. Z. angew. Min. 3 (1940).
- Pietzsch, K., Abriß der Geologie von Sachsen. Volk u. Wissen-Verlag, Berlin 1951, 1956. 1. u. 2. Aufl.
- Preuß, E., Spektralanalytische Untersuchung der Tektite. Chem. d. Erde 9, 365 (1935).
- Preuß, E., Spektralanalytische Bestimmung von Molybdän und Vanadin in Richelsdorfer Halden. Z. angew. Min. 1, 93 (1937).
- Preuß, E., Beiträge zur spektralanalytischen Methodik I. Die quantitative Spektralanalyse im Kohlenbogen. Z. angew. Min. 1, 168 (1937).
- Preuß, E., Beiträge zur spektralanalytischen Methodik II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. Z. angew. Min. 3, 8 (1940).
- Preuß, E., und Gliszczynski, S. v., Über den Berylliumgehalt einiger Wavellite. Geochim. Cosmochim. Acta 1, 86 (1950).
- Rankama, K., On the Composition of the Residue from Silica in Rock Analysis. C. R. Soc. géol. Finl. XIV; Bull. Comm. géol. Finlande 126, 3 (1939).
- Rankama, K., The Niobium and Tantalum Content of three Finnish Archaen Granites. C. R. Soc. géol. Finl. XV; Bull. Comm. géol. Finlande 128, 34 (1941).
- Rankama, K., On the Use of Trace Elements in some Problems of practical Geology. C. R. Soc. géol. Finl. XIV; Bull. Comm. géol. Finlande 126, 90 (1940).

- Rankama, K., On the geochemical differentiation in the earth's crust. Bull. Comm. géol. Finlande **137** (1946).
- Rankama, K., Some recent trends in the geochemical investigation of the lithosphere. Bull. Comm. géol. Finlande **140**, 129 (1947).
- Rankama, K., and Sahama, Th. G., Geochemistry. Chicago 1949.
- Rankama, K., and Joensuu, O., A simplified Method of Quantitative Spectrochemical Analysis in the Carbon Arc Cathode Layer, based on the Use of the Logarithmic Wedge Sector. Bull. Comm. géol. Finlande **135** (1945).
- Read, H. H., Granites and granites. Geol. Soc. America, Memoir **28** (1948).
- Rollwagen, W., Die physikalischen Erscheinungen der Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die spektralanalytischen Untersuchungsmethoden. Spectrochimica Acta **1**, 66 (1939).
- Sahama, Th. G., Akzessorische Elemente in den Granuliten von Finnisch-Lappland. C. R. Soc. géol. Finl. IX; Bull. Comm. géol. Finlande **115**, 267 (1936).
- Sahama, Th. G., Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. Bull. Comm. géol. Finlande **135** (1945).
- Sahama, Th. G., On the Geochemistry of the East Fennoscandian Rapakivi Granites. Bull. Comm. géol. Finlande **136**, 15 (1945).
- Sahama, Th. G., and Rankama, K., Preliminary Notes on the Geochemical Properties of the Maarianvaara Granite. C. R. Soc. géol. Finl. XIII; Bull. Comm. géol. Finlande **125**, 5 (1939).
- Sandell, E. B., The beryllium content of igneous rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta **2**, 211 (1952).
- Sandell, E. B., and Kuroda, P. K., Geochemistry of molybdenum. Geochimica et Cosmochimica Acta **6**, 35 (1954).
- Scheller, H., Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen leitprobenfreien Spektrenauswertung. Verlag Chemie, Berlin 1953 u. 1958.
- Scheumann, K. H., Praevariskische Glieder der Sächsisch-Fichtelgebirgischen Kristallinen Schiefer I. Die magmatisch orogenetische Stellung der Frankenberger Gneisgesteine. Abh. Sächs. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl. **39** (1924).
- Scheumann, K. H., Über die Alterstellung sächsischer Gneisgranite und Granitgneise. Sitzungsber. Naturwiss. Ges. Isis, Dresden, 118 (1932).
- Scheumann, K. H., Über die petrogenetische Ableitung des roten Erzgebirgsgneises. Min. petr. Mitt. **42**, 413 (1932).
- Scheumann, K. H., Über die petrographische und chemische Substanzbestimmung der Gesteinsgruppe der Roten Gneise des sächsischen Erzgebirges und der angrenzenden Räume. Min. petr. Mitt. **50**, 391 (1938).
- Schmidt, K., Die Granodiorite des Elbtals. Akademie-Verlag, Berlin 1956.
- Schröder, E., Über die Tektonik der variszischen Granite Ostthüringens. Z. Dtsch. geol. Ges. **106**, 456 (1956).
- Schröder, E., Die Granite des Henneberges in Ostthüringens. Geologie **6**, 502 (1957).
- Schuck, Fr., Tektonisch-petrologische Studien am Mittweidaer Granitkörper. Abh. Sächs. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl. **39** (1927).
- Schuck, Fr., Über Pegmatite des Mittweidaer Granits und ihre Drusenminerale. Abh. Sächs. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl. **41** (1931).
- Schüller, A., Praevariskische Glieder der Sächsisch-Fichtelgebirgischen Kristallinen Schiefer III. Über epizonal verformte Magmatite des westlichen Fichtelgebirges, Ihre genetische Ableitung und ihre Weiterbildung in Hornfelsfacies. Abh. Sächs. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl. **42** (1934).

- Schüller, A., Petrogenetische Studien zum Granulitproblem an Gesteinen der Münchberger Masse. Heidelb. Beitr. Min. Petr. **1**, 269 (1948).
- Schüller, A., Die Granite der DDR. Manuskript im Archiv der Staatl. Geol. Komm. 1949.
- Schürmann, H. M. E., u. a., Preliminary Note on Age Determinations of Magmatic Rocks by Means of Radio-Activity. *Geologie en Mijnbouw* N. S. **17**, 217 (1955).
- Schulze, Kl., Chemische Untersuchung einiger variskischer und praevariskischer Granite in Thüringen. Diplomarbeit (Manuskript). Jena (1958).
- Stille, H., Zur Frage der Herkunft der Magmen. Abh. Preuß. Akad. Wiss. (1940).
- Stille, H., Geotektonische Gliederung der Erdgeschichte. Abh. Preuß. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl. Nr. 3 (1944).
- Stille, H., Die assyntische Ära und der vor-, mit- und nachassyntische Magmatismus. *Z. Dtsch. Geol. Ges.* **98**, 152 (1946).
- Stille, H., Der „subsequente“ Magmatismus. Abh. zur Geotektonik 3. Akademie-Verlag, Berlin 1950.
- Slimer, J. A., Spectrographic analysis of New England granites and pegmatites. *Bull. geol. Soc. America* **54**, 1049 (1943).
- Strock, L. W., Zur Geochemie des Lithiums. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, N. F. **1**, Nr. 15 (1936).
- Taylor, S. R., Emeleus, C. H., and Exley, C. S., Some anomalous K/Rb ratios in igneous rocks and their petrological significance. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **10** (1956).
- Taylor, S. R., and Heier, K. S., Alkali elements in potash feldspar from the Pre-Cambrian of Southern Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**, 293 (1958).
- Teuscher, E. O., Quantitative Kennzeichnung der westerzgebirgischen Granite. *N. Jb. Min.* **69 A**, 415 (1935).
- Teuscher, E. O., Umwandlungserscheinungen an Gesteinen des Granitmassivs von Eibenstock-Neudeck. *Min. Petr. Mitt.* **47**, 273 (1936).
- Tongeren, W. van, Contribution to the Knowledge of the Chemical Composition of the Earth's Crust in the East Indian Archipelago I. The Spectrographic Determination of the Elements According to the methods in the Range 3600—5000 Å. II. On the Occurrence of Rarer Elements in the Netherlands East Indies. Amsterdam 1938.
- Tröger, E., Über den Granit von Dohna und Niedergrund. *Sitzungsber. Naturwiss. Ges. Isis Dresden*, 78 (1929).
- Tröger, E., Chemismus und provinzielle Verhältnisse der varistischen Gesteine Mitteldeutschlands. *N. Jb. Min.* **60 A** (1929).
- Tröger, E., Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen. *Chem. d. Erde* **9**, 286 (1934).
- Voigt, H., Petrographische Untersuchung des Henneberggranites. Diplomarbeit (Manuskript). Jena 1958.
- Wasserstein, B., South African granites and their boron content. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1**, 329 (1951).
- Watznauer A., Die Erzgebirgischen Granitintrusionen. *Geologie* **3**, 688, Berlin (1954).
- Weber, H., Einführung in die Geologie Thüringens. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1955.
- Wedepohl, K. H., Untersuchungen zur Geochemie der Zinks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 93 (1953).
- Wedepohl, K. H., Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 69 (1956).

Winogradow, A. P., Tugarinow, A. J., Zhirowa, V. V., Sykow, S. I., Knorre, K. G., und Lebedew, V. I., Über das Alter der Granite und Erzvorkommen in Sachsen. Freiburger Forschungsheft C 57 (1959).

Zimmermann, E., Zur Kenntnis und Erkenntnis der metamorphen Gebiete von Blatt Hirschberg und Gefell. Jb. Preuß. Geol. L. A. 382 (1901).

Geologische Spezialkarten nebst Erläuterungen

Ebert, Graham und Pietzsch	1934	Blatt Dresden, 3. Aufl.
Graham, R.	1927	Blatt Oschatz — Wellerswalde
	1927	Blatt Riesa — Strehla
Loretz, H.	1892	Blatt Großbreitenbach
	1892	Blatt Königsee
		Blatt Eisfeld
	1906	Blatt Masserberg
Pietzsch, K.	1916	Blatt Pirna, 2. Auflage
	1919	Blatt Berggießhübel, 2. Auflage
Reinisch, S.	1928	Blatt Meißen
Weise, E.	1900	Blatt Geyer — Ehrenfriedersdorf
Zimmermann, E.	1888	Blatt Liebengrün und Blatt Probstzella
	1910/11	Blatt Lehesten und Blatt Lobenstein
Zimmermann, E., und Scheibe, R.	1908	Blatt Suhl
Zimmermann, E., und Loretz, H.	1908	Blatt Ilmenau
Zimmermann, E.	1912	Blatt Hirschberg a. d. S.
Zimmermann, E.	1930	Blatt Ruhla
Zimmermann, E., und Weise, E.	1915	Blatt Gefell

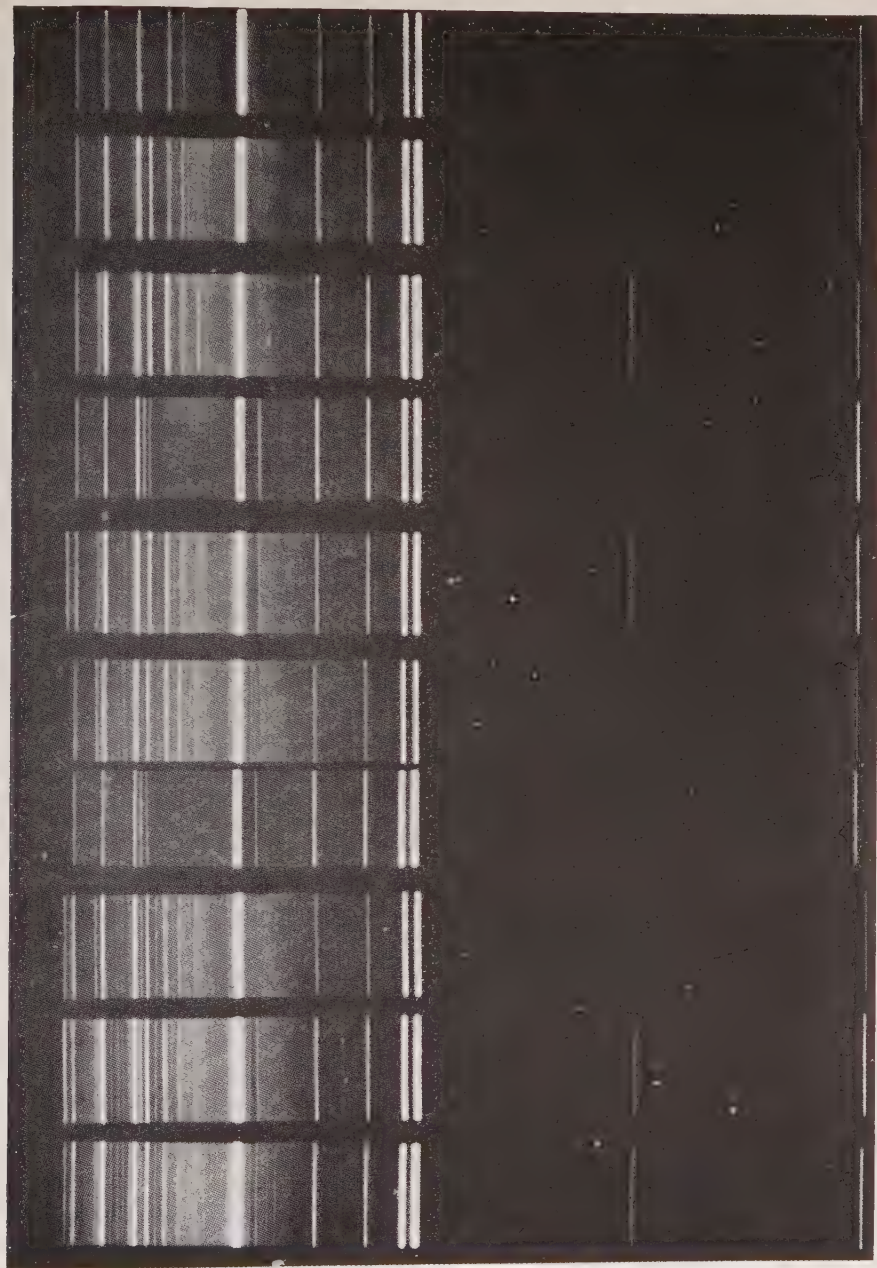
Anschrift des Verfassers: Dr. Horst Moenke, Jena, Seidelstraße 8.

Tafelerklärungen

Tafel XII

Alkalimetallspektren altersverschiedener thüringischer Granite im ultraroten Spektralbereich:

1. Praevariskischer Granit Steinbruch im Amseltal bei Katzhütte im Schwarzburger Sattel.
2. Praevariskischer Granit von Glasbach/Schwarzburger Sattel.
3. Praevariskischer Granit vom Schönbühl/Hirschberg — Gefeller Nebensattel.
4. Variskischer Muskowitgranit Henneberg/Thüringisches Schiefergebirge.
5. Variskischer Ilmtal — Suhler Granit vom Schneidemüllerskopf.
6. Praevariskischer Granit: Steinbruch im Weidenbachtal nahe Hirschberg/Saale.
7. Variskischer Zweiglimmergranit von Sparnberg-Pottiga. Bohrung Saalgut I.
8. Praevariskischer Granit vom Milchberg bei Großbreitenbach im Schwarzburger Sattel.
9. Variskischer Granit von Döhlen bei Leutenberg.
10. Blauer Biotitgranit vom Henneberg bei Wurzbach in Ostthüringen.



Cs 8521 Å —

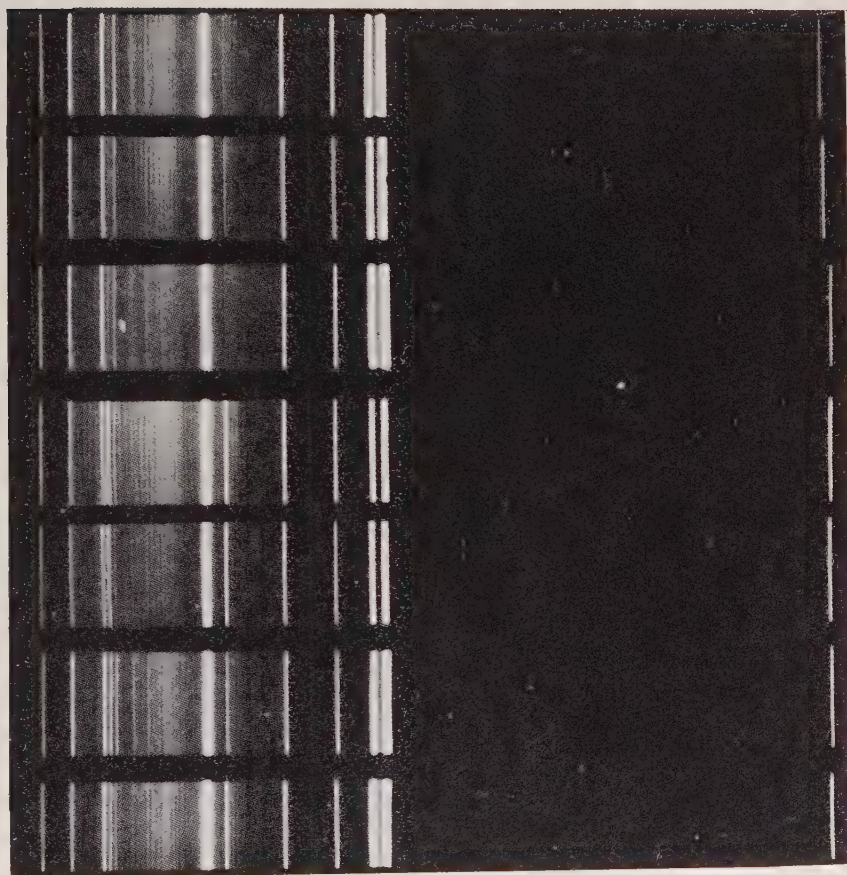
Li 8126 Å —

Rb 7847 Å

Rb 7800 Å —

Li 6707 Å —

11
12
13
14
15
16
17



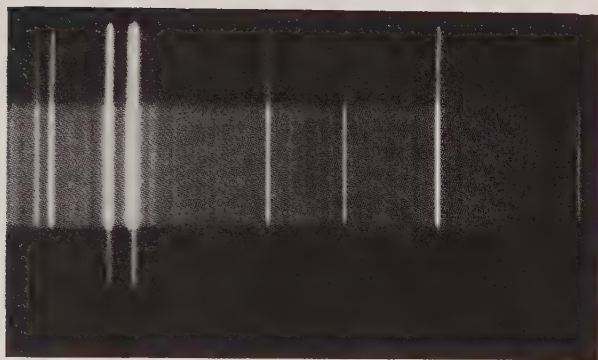
Cs 8521 Å

Li 8126 Å

Rb 7847 Å

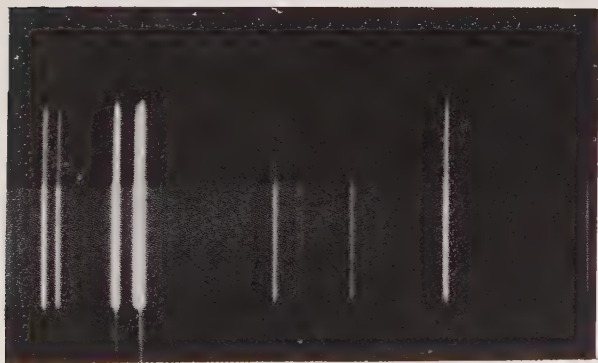
Rb 7800 Å

Li 6707 Å --



Ba 7780 Å =

a



Rb 7800 Å =

b

T a f e l XIII

Alkalimetallspektren altersverschiedener Granite des sächsischen Erzgebirges im ultraroten Spektralbereich:

11. Praevariskischer Turmalingranit Tannenbusch bei Gottleuba.
12. Variskischer Biotitgranit von Markersbach.
13. Praevariskischer Granit (Rotgneis) Oberansprung, Blatt Zöblitz.
14. Spätvariskischer Zinngranit Ehrenfriedersdorf.
15. Spätvariskischer Zinngranit Wiesenbad, Blatt Marienberg.
16. Variskischer Granit von Schellerhau.
17. Spätvariskischer Zinngranit von Altenberg/Osterzgebirge.

T a f e l XIV

Quantitative Spektralanalyse des Rubidiums:

- a) Infrarot-Spektrum eines praevariskischen Granits (Glasbach). Die Rb-Linie ist deutlich schwächer als die Ba-Vergleichslinie.
 - b) Infrarot-Spektrum eines variskischen Granits (Ehrenfriedersdorf). Rb 7800,3 stärker als Ba 7780,5.
-

Zur Entstehung von Schwarzerden und schwarzerdeartigen Böden

I. Mitteilung: Der indische Regur als Beispiel für
tropische Schwarzerdebildung

Von **F. Scheffer**, **H. Fölster** und **B. Meyer**, Göttingen

Mit 7 Abbildungen im Text und Tafel XV—XVII

Schwarzerdeartige Böden¹⁾ können in sehr verschiedenen Klimazonen und Höhenstufen der Erde, auf unterschiedlichen Ausgangsgesteinen, bei verschiedenartigen hydrologischen Bedingungen und unter stark voneinander abweichenden Vegetationsformen entstehen. In Abhängigkeit von der Konstellation dieser pedogenetischen Faktoren ergibt sich hinsichtlich der morphologischen Ausprägung, der physikalischen und chemischen Eigenschaften und der Biologie der einzelnen Schwarzerdeformen zwar eine beachtliche Modifikationsbreite, die z. B. von den permanent feuchten Carbonat-Anmooren bis zu den trockenen Tschernosemen der Wald-Steppen-Grenze reicht, doch lassen alle diese Schwarzerde-Varianten gewisse übereinstimmende Phänomene erkennen, die auf gemeinsamen physiko-chemischen Grundprozessen beruhen.

Auf Grund unserer bisherigen Vergleichsuntersuchungen im europäischen Raum gehören zu diesen Merkmalen: Eine hohe biologische oder abiologische Umsetzungsintensität der postmortalen Pflanzensubstanz mit einer hohen Umbildungsquote der Abbau-Zwischenprodukte zu Huminsäuren auf dem Wege der oxydativen Polymerisation, ferner eine Stabilisierung dieser Polymerisate unter Beteiligung des Mineralsubstrates und der anorganischen Komponente der Bodenlösung über Humatbildung, adsorptive Bindungen oder Verschiebung der Polymerisations-Gleichgewichte zugunsten der Hochpolymeren. Die Akkumulation der gebildeten Humate und die Konservierung eines hohen, im Auf- und Abbau-Gleichgewicht stehenden statischen Huminstoffgehaltes erfolgen in einer für die Schwarzerdebildung charakteristischen Weise. Es kommt zur Ausbildung unterschiedlich starker, oxydationsstabilisierter und lösungs-chemisch nur schwer altrennbarer Humathüllen auf den Oberflächen der Mineralkörper, wobei die Festigkeit der organo-mineralischen Bindung mit abnehmender Teilchengröße des Trägers oder mit zunehmendem Grad der Sesquioxyd-Verkrustung erheblich ansteigen kann (1). Die homogene Ummantelung der gesamten Mineralmasse des A-Horizontes bewirkt häufig schon bei Anwesenheit nur geringer Humatmengen die tief dunklen Farbtöne dieser Böden und stellt die entscheidende Voraussetzung für die Strukturbildung und das kolloidchemische Verhalten des Schwarzerdematerials dar.

Der Ablauf dieser Bildungsvorgänge ist nur in einem chemischen Ungleichgewichts-Milieu gewährleistet, das eine hinreichende Geschwindigkeit der oxydativen Polymerisationsvorgänge und eine ausreichende Stabilisierung der Humin-

¹⁾ „schwarzerdeartig“ im Vergleich mit der europäischen Löß-Schwarzerde (Tschernosem).

säure-Polymerisate gewährleistet. Eine der wesentlichen Voraussetzungen hierfür ist — wenn auch der adsorptions-katalytische Effekt einzelner Bodenkomponenten (z. B. Eisenoxyd, Kieselsäure [2, 3]) nicht unterschätzt werden darf — eine in lang- oder kurzfristigem Wechsel schwankende Durchtränkung (Naß- und Trockenphasen), zumindest aber ausreichende periodische Durchfeuchtung der Bodenmasse mit einer Bodenlösung, die durch Calciumbicarbonat auf eine neutrale oder schwach alkalische Reaktion abgepuffert ist und einen ausreichenden Kontakt zwischen gelösten, oxydationsbereiten phenolischen Reduktoren und Elektronen-Acceptoren (Sauerstoffradikalen bei schwankender und einen regen Gasaustausch gestattender Bodenfeuchte; Fe^{+++} - und mehrwertigen Mn-Ionen, Ionenkomplexen und festen Oxyden und Hydroxyden bei mehr stagnierender Bodenfeuchte) bewerkstelligt. In Verbindung hiermit ist eine repetierende Regeneration der chemischen Ungleichgewichts-Zustände durch fortlaufenden ausreichenden Ersatz der durch die Humatfällungen entzogenen Ca-, Fe- und Mn-Ionen bei genügenden CO_2 -Partialdrücken, sowie ein häufiger Wechsel der Ionenaktivitäts- und Redoxverhältnisse (reduktive und oxydative Phasen) notwendig. Es spielt dabei eine untergeordnete Rolle, ob die erforderlichen Calciumbicarbonat-Mengen beim Kontakt des langsam absickernden Niederschlagswassers mit dem Mineralsubstrat des Bodens aus bodeneigenen Carbonatreserven freigesetzt werden (Tschernoseme) oder die Zufuhr durch Lösungsaufstieg aus dem bicarbonatgesättigten Stau- und Grundwasser erfolgt (Pseudo-Tschernoseme, Carbonat-Anmoore usw.).

Die Voraussetzungen für einen derartigen lösungsschemischen Boden-Stoffwechsel, hier im Hinblick auf die beteiligte Hauptkomponente als „Bicarbonatmetabolik“ bezeichnet, können durch sehr unterschiedliche Kombinationen von Umweltfaktoren ausgelöst werden. Keineswegs muß der Schwarzerdeprozeß als Kennzeichen für einen bestimmten Klima- oder Vegetationstyp angesehen werden, wie bisher z. B. für den europäischen Raum angenommen wurde. Ein hoher Carbonatgehalt des Ausgangsgesteines (z. B. vieler Lösses) kann in Verbindung mit einer relativ geringen Sickerwasser-Durchlässigkeit und sommerlichem Lösungsaufstieg aus den Zonen mit gestautem Bodenwasser auch unter den feuchtemäßigsten Klimabedingungen des mitteleuropäischen Laubwaldgebietes Schwarzerdebildung ermöglichen. Die Voraussetzung für die Bicarbonatmetabolik tropischer und subtropischer Schwarzerden dürfte in erster Linie durch einen langfristigen jahreszeitlichen Kapillaraufstieg bicarbonathaltiger Lösungen von flachliegenden Stau-, Grund- und Hangwasser-Niveaus aus gegeben sein, wenn es sich dabei um feinkörnige Bodendecken handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel des indischen Regurs¹⁾ die genetische Frage der tropischen und subtropischen Schwarzerdebildung untersucht. Der Regur, der verbreitungsmäßig der dominierende Bodentyp Zentralindiens ist (siehe Bodenkarte von Indien, Abb. 1), kann in vielen seiner deutlich vom Tschernosem abweichenden

äußeren Merkmale (5, 6):

tief dunkle²⁾, durch Humathüllen bewirkte Färbung bei relativ geringen Huminstoffgehalten (7), hoher Tongehalt, starke Quellungs- und Schrump-

¹⁾ Ableitung von dem Telugu-Wort „Nala Ragada“ = schwerer schwarzer Boden (4). Die ältere Bezeichnung „Black Cotton Soil“ ist irreführend, da der Baumwollanbau in erster Linie klimabedingt ist und z. B. weite Regurgebiete aus klimatischen Gründen keine Baumwollstandorte darstellen.

²⁾ Im feuchten Zustand 10 YR 3/1 nach der Munsell-Bodenfarbkarte.

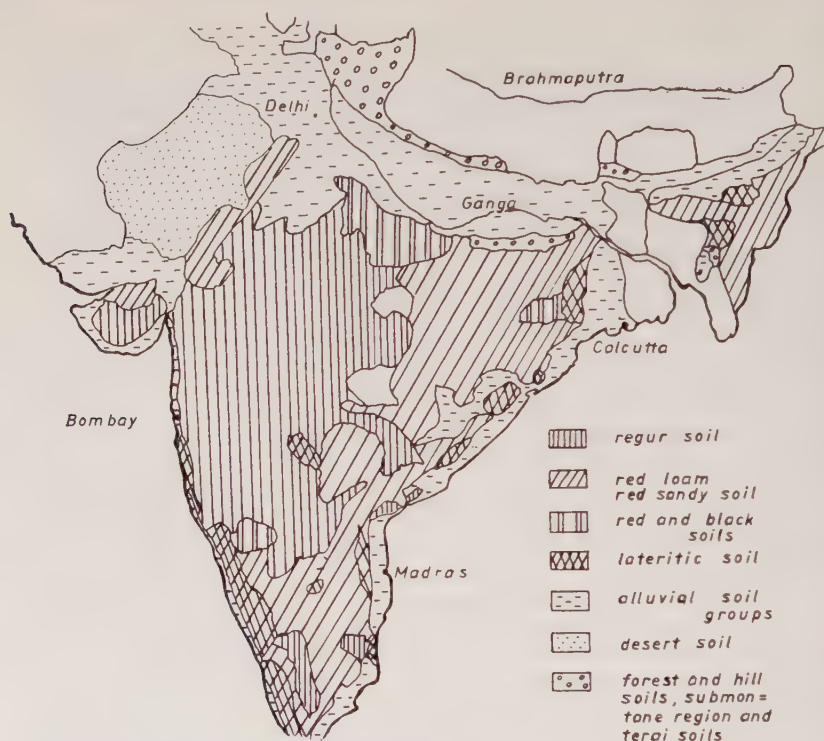


Abb. 1. Die Böden Indiens, vereinfacht nach der Soil Map of India (Indian Agricult. Research Institute, New Delhi).

fungsneigung, selbst bei großen Carbonatmengen, hohe Plastizität und steinharter Trockenzustand, fehlende Krümelstruktur

und in seiner genetischen Bedingtheit:

intensive periodische Durchfeuchtung, Wechsel von Staunässe und Austrocknung (8, 9, 10, 11)

als stellvertretend für eine Reihe schwerer schwarzer Böden der wärmeren Klimate behandelt werden, die man heute vielfach als einheitliche Gruppe zusammenzufassen geneigt ist¹⁾. Hierzu zählen die Mbuga soils in Tanganika (9), die Vlei und Black Turf soils in Südafrika (14, 15), die Marl soils in Indonesien (11), die Tirs in Nordwestafrika (16), der Houston Black Clay in Texas (13, 17). Entsprechende fossile und rezente Bildungen des europäischen Raumes ließen sich hier anschließen (z. B. Lacoviste und Smolnitza im pannonischen Klimaraum).

Große geschlossene Regurgebiete finden sich in Indien auf den spät-kretazischen Augitbasalten des Deccan-Trapps, in Nordmysore auf Basalt,

¹⁾ Gruppennamen: Tropical Black Earth [Subtropical Black Clay, Black soils of the tropics and subtropics (6)], Regur (allg.), Tirs [„tirsoid“, Tirsifizierung (12)], Margalitic soils (11), Grumusol (13).

aber auch eisen- und manganreichen Quarziten, Ton- und Chloritschiefern, ferner auf den kalkreichen Flußsedimenten des Godavari- (aus dem Deccan) und Kistna-Flusses (aus Nordmysore). Daneben findet sich der Regur in zahllosen lokalen Vorkommen in enger Vergesellschaftung mit anderen Bodentypen. Für das Zustandekommen der Bicarbonat-Metabolik als Voraussetzung der Regurbildung kommen verschiedene Ursachen, in erster Linie jedoch solche hydrologischer Natur in Betracht.

Zur näheren Untersuchung dieser Frage wurden innerhalb der Übergangslandschaft zwischen der Indo-Gangetischen Tiefebene und dem Deccan-Plateau die folgenden beiden pedogenetisch klar abgrenzbaren Landschaftsräume ausgewählt, in denen der Regur in charakteristischer Weise mit anderen Bodentypen vergesellschaftet ist:

1. Der Bundelkhand:

Ein aus einem Granit-(Granodiorit-)Massiv gebildeter Landschaftsraum, in dem außer granitischem Verwitterungsmaterial, auch in den Alluvionen, kein anderes geologisches Substrat der Bodenbildung auftritt. Vorherrschender Bodentyp ist hier in den Hochflächen-, Rücken- und Hanglagen der Rotlehm. Regurbildung ist an die mit carbonathaltigem Grund-, Hang- und Stauwasser periodisch durchtränkten Mulden und Senken (Tal- oder Senkenregur) und Pfannen (durch dünnes Deck- und Verwitterungsmaterial nivellierte flache Untergrunds-Depressionen) gebunden.

2. Der Baghalkhand:

Ein weitgedehntes Hochflächengebiet (300—500 m NN), das aus einem schwach eingemuldeten, ungestörten spätalgonkischen Schichtverband aufgebaut ist. In diesem folgen von unten nach oben als Hauptschichtverbände Kalkstein (Nagode-Kalkstein), Tonschiefer (Sirbu-Shales) und Sandstein (Bhander-Sand-

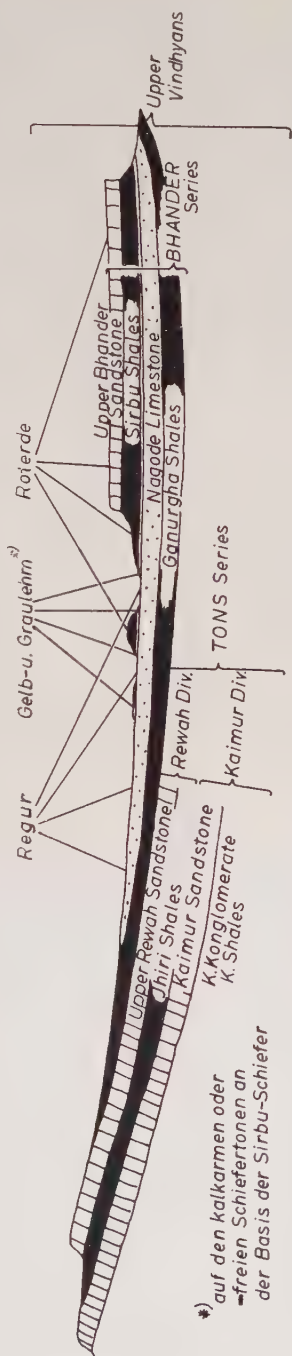


Abb. 2. Schichtenfolge, Landschaftsbau und Bodendecke im Baghalkhand (Haveli-Mulde, Nord-Süd-Querschnitt auf der Höhe von Nagode). Schichtenfolge verkürzt nach Vredenburg (18).

stein). Der Schichtkomplex ist landschaftsmorphologisch in mehrere Schichtplateaus unterschiedlicher Höhenlage gegliedert, die sich je nach Gesteins Härte entweder durch steilere Schichtstufen (Sandstein, Kalkstein) oder Flachhänge (Sirbu-Shales) gegeneinander absetzen (vgl. Abb. 2). Der Regur überzieht hier als geschlossene Decke den Nagode-Kalkstein, und zwar sowohl in Mulden- als auch Kuppen-, Hang- und Plateau-Lagen. Die aus Sandstein und Sirbu-Tonschiefern gebildeten Hügel und Plateaus tragen Roterden mit unterschiedlichem Lehmgehalt (lehmige Roterden). Auf den erosiv stark beeinflussten Flachhängen, die von den Sirbu-Shales-Flächen zum Nagode-Kalkstein überleiten und die von den basalen Schichten der Sirbu-Shales, kalkfreien Schiefertönen, gebildet werden, finden sich als Bodenbildungen einer mittelfeuchten Zwischenzone zwischen Roterde- und Regurflächen Gelb- und Graulehme, zu deren Ausbildung das unterschiedliche Gestein mit seiner Eigenfarbe, der nahe, hydrologisch bedeutsame Kalksteinuntergrund, die verstärkte Hangwasser-Durchfeuchtung (z. B. Goethit- statt Hämatitbildung) und vermutlich auch eine erosive „Verjüngung“ in wechselndem Ausmaß beigetragen haben.

Klima und Vegetation:

Das Klima dieser beiden benachbarten Regur-Verbreitungsgebiete (24—26° nördl. Breite, 78—82° östl. Länge), die von der Arabischen See und dem Bengalischen Meerbusen gleich weit entfernt im Binnenland liegen, ist ein Monsunklima mit folgender jahreszeitlicher Abfolge: März bis Ende Juni: trocken-heißer Sommer, Juli bis Oktober: SO-Monsun-Regenzeit, anschließend von November bis März: ein nicht trockener, milder Winter (NO-Monsun). Der Jahresniederschlag von 900—1100 mm fällt zu 90% innerhalb der 4 Monate währenden Regenzeit in Güssen hoher Regenintensität (durchschnittlich 20 mm, Regentag), wobei Tagesniederschläge von 100—150 mm in jeder Regenzeit mehrfach auftreten können. Infolge dieser Niederschlag-Konzentration während des Sommermonsuns übersteigt in großen Gebietsteilen die Wasserzufuhr auf die Bodendecke die maximale Entwässerungsgeschwindigkeit durch Sicker-, Hang-, Grund-, Oberflächen- und Evaporations-Wasserbewegung. Infolgedessen sind periodische Staunässe-Erscheinungen und dadurch hervorgerufene Ver- gleyungs- und Pseudovergleyungs-Prozesse in den Böden dieser Klimazone, in der die Durchfeuchtungswirkung des Monsunregens durch den anschließenden gemäßigten Winter noch erhöht wird, weit verbreitet. Allerdings wechseln in Abhängigkeit von Relief (Oberflächenabfluß, Hangwasserzug) und Bodenschichtung (Bodenartenlagen, Gesteinsdurchlässigkeit) Dauer und Oszillation der Naß- und Trockenphasen sehr stark, ein Umstand, der nicht nur für die Bodengenese, sondern auch für die ackerbauliche Nutzung eine wichtige Rolle spielt. Die Klimabedingungen sind jedoch derart, daß alle mittleren und schweren Bodenarten (also z. B. auch alle durch fortschreitende Gesteinsverwitterung stark tonangereicherten tropischen Verwitterungsböden) schon bei wenigen Dezimetern Mächtigkeit und selbst bei durchlässigem Untergrund zu längerer periodischer Staunässe neigen. Bei hinreichender Anwesenheit lösbarer Carbonatmengen im Boden sind somit im weitesten Umfange die Voraus-

setzungen für eine Regurbildung erfüllt. Am Beispiel der Regurbildung auf den plagioklasreichen Granodioriten des Bundelkhands sind hierfür die Ca-Mengen, die bei der (im Gegensatz zu den gemäßigten Breiten) intensiven Feldspatverwitterung freigesetzt und durch das Grundwasser den Senkengebieten zugeführt werden, entscheidend. Typische Roterden (geflockte Kolloidsubstanz), Rotlehme (mit peptisiertem Fließplasma) oder

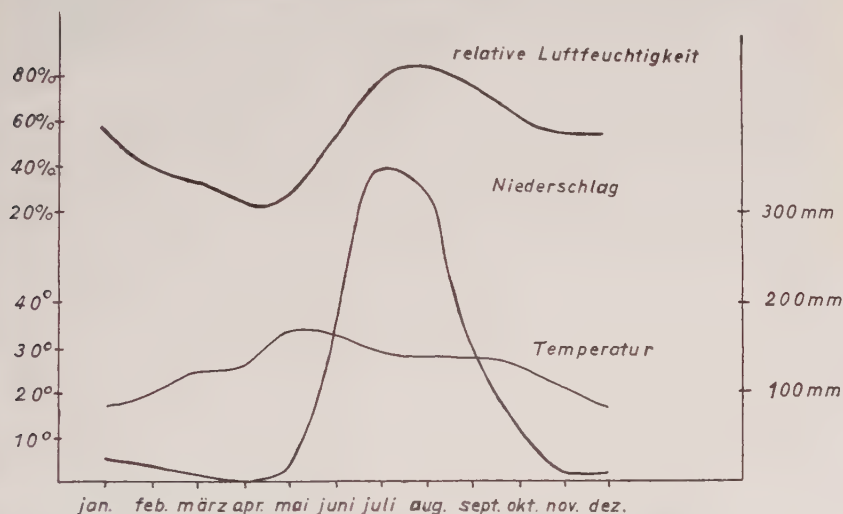


Abb. 3. Jahresverlauf der Tagesmitteltemperaturen, des Tagesmittels der relativen Luftfeuchte und der monatlichen Niederschlagsmengen in Satna, Baghal-khand, 313 m NN. (Entnommen den Climatological Tables of Observatories in India, Dept. of Meteorology, 1953.)

gesteinsfarbene Verwitterungsböden sind unter diesen Bedingungen auf grundwasserferne, durchlässige Standorte beschränkt, bei denen eine gut durchlüftete, grobkörnige oder skelettreiche Verwitterungsdecke vorliegt, die selbst während der nassen Sommermonsunzeit einen häufigen Durchfeuchtungs-Austrocknungswechsel des Bodenmaterials in Verbindung mit fortschreitender Basenabfuhr ermöglicht.

Die natürliche Vegetationsform (klimatischer Klimax) dieser zentral-indischen Landschaften ist der heute auf geringe Reste zurückgedrängte laubwerfende tropische Trockenwald (19), an dessen Stelle infolge Hutung die Dornbusch-Savanne und die Dornbusch-Steppe (anthropogener Klimax) getreten sind. Für die Nutzungsweise des rund 20% der Bodenfläche betragenden Ackerlandes ist die Wasserdynamik ausschlaggebend. Für Ackernutzung kommen nur ausreichend wasserversorgte Standorte — also in erster Linie die Regurs — in Frage. Man unterscheidet:

1. Rabi (Winterfrucht)-Standorte, die nicht nur während der Regenzeit, sondern auch noch während der anschließenden Winterzeit ausreichend Wasser zur Verfügung haben und entweder durch

Reiskultur während der Monsunzeit oder bei Durchführung wasserkonservierender Maßnahmen (Dammkultur) durch Anbau von Winterfrucht (Weizen) genutzt werden (auch Reiskultur in Verbindung mit nachfolgendem Leguminosenbau möglich). Regur unter solchen feuchteren Bedingungen bezeichnet man als „Mar“.

2. **Kharif (Monsunfrucht) - Standorte**, bei denen infolge stärkerer natürlicher Drainage nur während der Monsunzeit genügend Wasser für die Produktion wassergenügsamer Pflanzen (Hirse) vorhanden ist. Regurs unter derartigen trockeneren Bedingungen werden „Bhat“ genannt.

3. **Umlagewirtschaft - Standorte**, wo infolge geringen Wasserhaltevermögens die Wasserversorgung selbst während der Regenzeit unsicher ist. Regure kommen hier kaum noch in Betracht, vorwiegend handelt es sich um die leichteren und durchlässigen Gelb- und Rotlehme. Zur Regeneration des Nährstoff- und Humusgehaltes und der Bodenstruktur werden hier mehrjährige Ruhepausen der Bodenbearbeitung eingeschoben, während derer sich die Dornbusch-Savanne wieder ausbreitet. Diese wird nach längeren Zeitabständen durch Brandkultur wieder in Ackerland überführt.

A. Granit-Regur in Vergesellschaftung mit Rotlehmen im Bundelkhand

Die Bundelkhand-Landschaft wird von einem geschlossenen präkambrischen Massiv aus plagioklasreichem Granodiorit (20) gebildet, der von wenigen Quarzgängen durchzogen wird, sonst jedoch — außer einer gewissen Variabilität in Farbe, Textur und Schwermineralgehalt — eine relativ einheitliche Zusammensetzung aufweist. Die hügelig-kuppige, z. T. plateaubartige Oberfläche wird von einem jüngeren Entwässerungsnetz zerteilt und taucht nach Norden zu unter den mächtigen Aufschüttungskomplex der indo-gangetischen Tiefebene, aus der heraus breite alluviale Schwemmlandflächen im Bereich der ausmündenden Flußtäler tief in das Granitmassiv zurückgreifen. Im überwiegenden Teil des Bundelkhands stellt jedoch der anstehende Granit das alleinige Ausgangsmaterial der Bodenbildung dar. In verschiedenen zentralen Gebietsteilen finden sich darüber hinaus insofern ideale bodengenetische Vergleichsbedingungen, als die geringe Reliefausprägung der sehr flachen, in die Hochfläche eingetieften Taldellen kaum einen Transport von Gesteinsverwitterungs- und Bodenmaterial zuläßt. Es handelt sich daher hier vorwiegend um Bodenbildungen in situ, deren bodentypologische Differenzierung in erster Linie dem reliefbedingten Faktor *Hydrologie* (Grund-, Hang-, Stauwasser) zuschreiben ist.

In diesen Landschaftsteilen sind Granit-Regure und Granit-Rotlehme in einer Weise miteinander vergesellschaftet, wie sie durch folgende Catena-Darstellung veranschaulicht werden kann: Auf den Umlagewirtschafts- oder Kharif-Standorten (bei Bewässerung) der Hochflächen und in den oberen Hanglagen, die infolge eines stärkeren Sickerwasserzuges relativ trocken sind, herrscht als Bodenbildung auf der grusigen Granitverwitterung der Rotlehm („Raka“) vor, der meist sehr reich an Grobskelett ist, oberflächlich in der Regel schwach aufgehellt erscheint und in seiner Profilmächtigkeit sehr schwankt. In den Hanglagen mit zu-

nehmender Durchfeuchtungsdauer durch Hangwasser finden sich die Übergangsbildungen zum Regur, zunächst der „Parwa“, ein leichter, mitteltiefgründiger, gelblich-grauer bis bräunlicher Übergangs-Rotlem, dann — in tieferen Hanglagen — der noch gut wasserdurchlässige Hangfuß-Regur, der einen verfallenen, tonverarmten oberen A-Horizont besitzt. Hieran schließen sich die Regure der Senken (Rabi-Standorte) an, die in ihren oberen Horizonten fortlaufend toniger und schwärzer werden und durch eine zunehmende Kalkinfiltration von unten her gekennzeichnet sind. Während es in den engeren Tälern nur zur Ausbildung des „Bhat“ oder des „Kabar“ (leichter, durchlässiger Regur) kommt, entwickelt sich in den breiteren Flußtälern unter schwacher sedimentärer Akkumulation von tonigem Granit-Verwitterungsmaterial der extrem bindige, tiefgründige, stark quellende und schrumpfende schwere Regur, der „Mar“, der sich durch starke Kalkausscheidungen im brockigen Granitgrus an der Basis des tonigen A-Horizontes (das sog. „Murrum“) auszeichnet.

Die Regurbildung wird in den Gelände-Depressionen dadurch ausgelöst, daß sich hier während der Monsunzeit das in den Grusdecken und Kluftsystemen des Granituntergrundes wandernde Hang- und Hochflächen-Sickerwasser sammelt. Dieses reichert sich bei seiner Wanderung durch Aufnahme von Verwitterungslösungen zunehmend mit Ca-Ionen an, die überwiegend der starken warmklimatischen Plagioklasverwitterung entstammen. Die auf Grund langfristiger Durchfeuchtung intensivere natürliche Vegetationsentfaltung und die höhere biologische Aktivität der Muldenstandorte lösen dann in Verbindung mit dem lang anhaltenden Kapillaranstieg calciumbicarbonat-haltiger Lösungen aus dem größeren Senken-Grundwasserreservoir während der Trockenzeit die für die Regurbildung erforderliche Bicarbonatmetabolik aus. Gleichzeitig führt die stärkere Durchfeuchtung zu einer intensiveren Mineralverwitterung, Eisenfreisetzung und Tonmineralanreicherung. Dies hat wiederum eine verstärkte Stauwirkung tieferer Profilabschnitte und die Auslösung wichtiger Nebeneffekte der Regurbildung zur Folge, so z. B. die Schaffung eines reduktiven pH-neutralen Lösungsmilieus und die durch Eisenoxydkatalyse und Fe^{++} -Stabilisierung geförderte Bildung und Konservierung von Huminstoff-Polymerisaten.

Aus einem der oben angegebenen Profil-Catena entsprechenden Geländequerschnitt im Raum von Jhansi wurden drei der charakteristischen Profilglieder eingehender untersucht und miteinander verglichen:

- a) der Hochflächen - R o t l e h m (hier in Verbindung mit zusätzlicher Bewässerung als Kharif-Standort genutzt);
- b) der „gebleichte“ H a n g f u ß - R e g u r (ebenfalls in Ackernutzung);
- c) der T a l - R e g u r, in seiner Ausbildung zwischen Kabar und Mar stehend (an einer nicht in Ackernutzung stehenden, locker mit Gras bestandenen Stelle).

Ein merklicher erosiver Abtrag oder eine Akkumulation von Bodenmaterial war hier innerhalb der Catena-Abfolge auf Grund der sehr geringen Hangneigungswinkel ($< 2^\circ$) bei keinem der untersuchten Profile festzustellen.

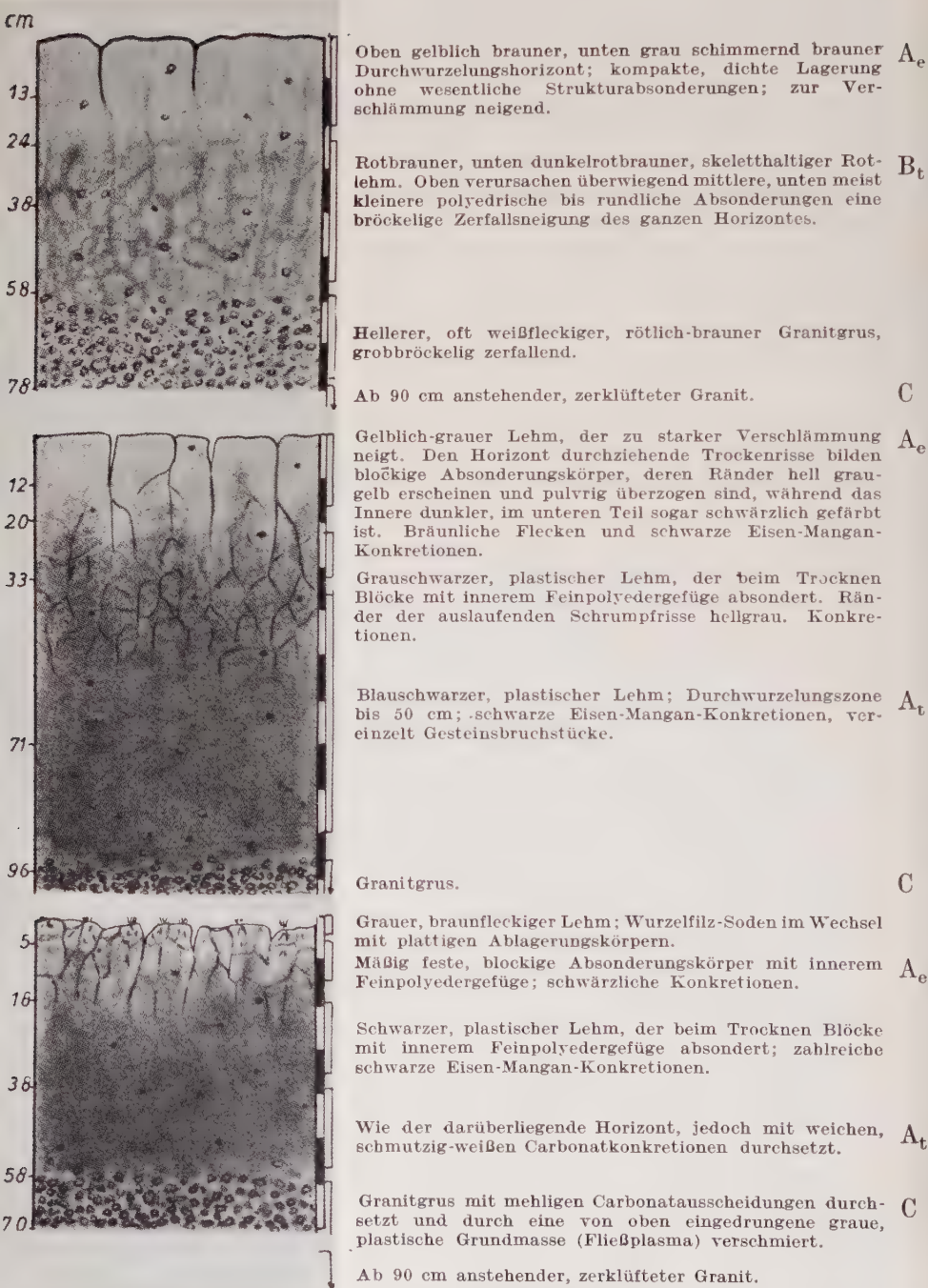


Abb. 4a und Tab. 1. Profile und Analysenergebnisse der Rotlehm-Regur-Catena auf Granit im Bundelkhand.

Korngrößendiagramm

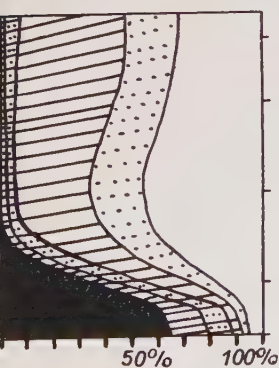
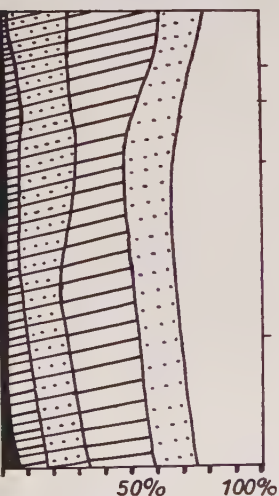
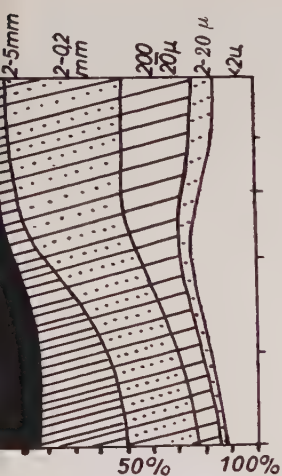
Abb. 4 b¹⁾

Tabelle 1

pH (H ₂ O)	CaCO ₃ %	KUK mval	% Umtauschb. Ionen				V- Wert %	Hu- mus %	% freies Eisen	
			Ca	Mg	Na	K			Fein- boden	Ton
6,95	—	8	52	10	8	4	74	0,57	1,29	4,43
7,45	—	9	72	13	7	4	96	0,50	1,28	3,12
7,4	—	12	70	9	12	2	93	0,47	1,62	4,57
7,4	—	13	72	13	5	3	93	0,41	1,82	4,89
7,45	—	14	74	9	5	2	90	0,28	1,83	4,72
7,2	—	18	66	21	4	2	93	0,81	1,31	2,78
7,5	—	18	72	22	4	2	100	0,71	1,43	2,46
7,8	—	26	71	25	3	1	100	0,59	1,55	2,64
8,1	—	26	78	28	3	2	111	0,57	1,50	2,33
8,4	—	25	75	28	3	2	108	0,52	1,47	2,13
7,3	—	26	66	13	2	3	84	1,79	1,42	2,51
7,6	—	25	75	14	3	2	94	0,95	1,46	2,48
7,55	—	32	79	19	3	1	102	0,71	1,81	2,05
8,2	0,50	34	85	24	3	1	113	0,71	1,61	2,00
8,4	1,07		n. b.					0,64	1,77	2,12

1) Fraktion 5—0,2 mm vorwiegend Granitgrus und einzelne Feldspatkörner

200— 2 μ vorwiegend Einzelmineralkörner (Feldspat, Quarz) und deren Zerkleinerungsprodukte

Unter den vorliegenden, stark von europäischen Verhältnissen abweichenden warmklimatischen Bodenbildungsbedingungen des Monsunraumes ist der periodisch auf- und absteigende Lösungstransport der ionaren Verwitterungsprodukte in der Bodendecke bis auf die geringen, aber ständigen Auswaschungs-Fehlbeträge, die durch Sicker- oder Hangwassertransport entstehen und letztlich die Bicarbonat-Metabolik der Regurs in den Mulden ermöglichen, weitgehend ausbalanciert. In Verbindung mit der hohen tropischen Verwitterungspotenz des Granitmaterials wird dadurch unter fortschreitender Mineralzersetzung ein — bis auf die oberen Bodenhorizonte — so ausgeglichener Basenhaushalt und Belegungszustand der Bodenaustauscher aufrechterhalten (siehe Tab. 1), daß nur die Korngrößenverschiebung und die Tonbildung als einer der wenigen Maßstäbe für die Beurteilung des Verwitterungsgrades der einzelnen Bodenbildungen übrigbleiben. Hieran gemessen, stellt, wie die Übersicht zeigt, innerhalb der untersuchten Boden-Catena der Regur — trotz seiner makromorphologischen A/C-Horizontierung und seiner basal aufsteigenden Carbonat-Infiltration — das in seiner Mineralverwitterung am weitesten fortgeschrittene Glied dar, und zwar auf Grund seiner stärkeren und ständigeren Durchfeuchtung. Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Mineralanalyse.

Gesteins- und Mineralverwitterung:

Von vornherein ist zu betonen, daß der — im Vergleich zu den mitteleuropäischen, holozän gebildeten Verwitterungsböden — wesentlich fortgeschrittenere Verwitterungszustand der Gesteinsreste und Minerale in den tropischen und subtropischen Böden mit gleichem Ausgangsgestein keineswegs allein auf eine höhere Intensität der warmklimatischen Mineralverwitterung zurückgeführt werden kann. Viel stärker als bisher ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß in vielen tropischen Gebieten eine jahrhunderttausende währende, häufig (wie im vorliegenden Falle) ununterbrochene Bodenentwicklung abgelaufen ist. Diese konnte selbst schwache, wie bei den hier besprochenen Roterden- und -lehen im neutralen Milieu bei zwar hoher Temperatur, aber geringer Durchfeuchtung stattfindende Verwitterungsprozesse zu dem heutigen Verwitterungsbild fortlaufend summieren — im Gegensatz zu den zwar intensiv (Humuswirkung, Säure- und Chelat-Effekte, Feuchtigkeit, Auswaschung) verwitternden, aber höchstens 10 000 Jahre alten entsprechenden Verwitterungsböden Europas.

Die vorliegenden drei Bodenprofile haben sich aus einem Aplitgranit-bis Granodiorit-Grus entwickelt, der etwa folgende Mineralzusammensetzung aufweist:

31% Quarz

64% Feldspat (40% Plagioklas, vorwiegend Albit bis Oligoklas, zu etwa 80% serizitisiert)

(24% Orthoklas, vorwiegend Mikroklin in perthitischer Verwachsung mit Albit)

9% Glimmer (überwiegend Chlorit, Biotit)

ca. 1% Schwerminerale.

Die mineralogische Untersuchung der vertikalen Verwitterungsabfolge in den einzelnen Bodenprofilen ergab folgendes Bild, das an Hand der Gegenüberstellung des extremsten Verwitterungshorizontes und des Ausgangsgesteines (in Abb. 5) verdeutlicht werden kann: Die Zersetzung des Granitgruses erfolgt von vornherein nicht nur unter Kornsecheidung (Auf-trennung in einzelne Mineralkörner), sondern auch unter gleichzeitiger starker mechanischer Zerkleinerung der einzelnen Mineralkörner entlang der bereits im Gestein vorgegebenen Mineralsprüngrisse, wodurch unter-

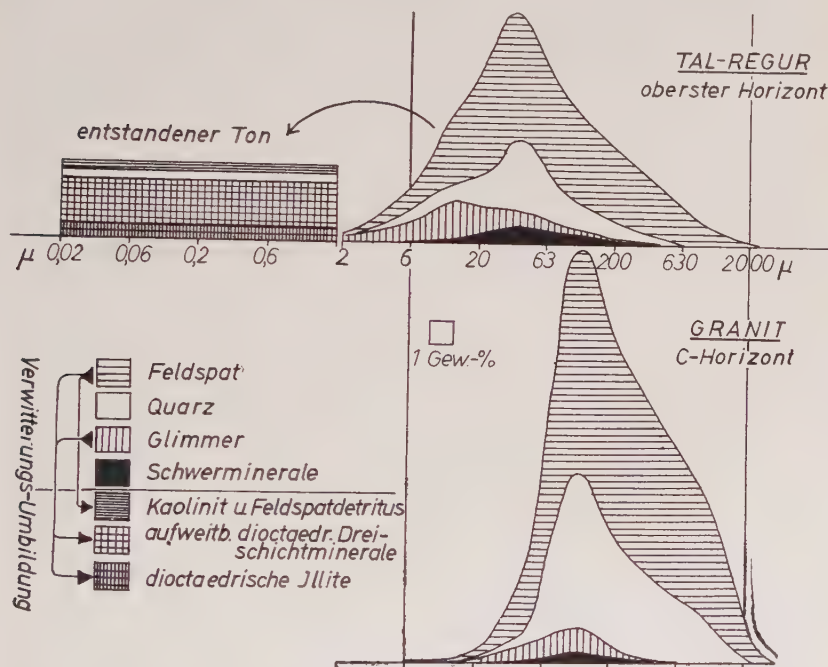


Abb. 5. Gegenüberstellung der Mineralarten-Korngrößenverteilungskurven vom Ausgangsgestein (Granit) und Boden (extremster Verwitterungshorizont des Regurs)

schiedliche Verteilungsschwerpunkte des Detritus der einzelnen Mineralarten auftreten. Besonders stark wirkt sich der Zerkleinerungseffekt in der Glimmerkomponente aus. Parallel zu diesem im Profil von unten nach oben fortschreitenden, im Regur besonders intensiven mechanischen Verwitterungsvorgang vollzieht sich der lösungsschemische Angriff. Dieser setzt bereits an den Bruchflächen der Grusbrocken ein und erfaßt besonders die Biotite, die sich dabei mit gelb- bis rotbraunen (z. T. hämatitischen) Eisenoxydkrusten umgeben, daneben auch einen Teil der Plagioklase, auf denen sich weiße Pulverüberzüge bilden oder die völlig zu weißem Mehl zerfallen.

Feldspatverwitterung:

Dieses Pulver völlig zerfallener Körner wurde mineraloptisch und röntgenographisch als Plagioklas-(Albit-)mehl identifiziert, das geringe kaolinitische und illitische Beimengungen enthielt. Der von Korn zu Korn schwankende Illitgehalt ließ vermuten, daß es sich hierbei um freigesetzte Serizitanteile handelt, die als autometamorphe Neubildungen häufig in Granitfeldspäten zu beobachten sind (21). Beim Kaolinit scheint es sich um ein Neubildungsprodukt zu handeln, dessen Entstehung weniger durch Oberflächenverwitterung des Illits zu erklären ist als vielmehr durch eine autigene Neubildung während der Feldspatzersetzung, die u. a. auf den Serizitoberflächen erfolgen kann. Darauf weist die bei Phasenkontrastbetrachtung häufig und deutlich festzustellende Erscheinung hin, daß neben Kaolinit-Feldspat- und Kaolinit-Illit-Aggregaten serizitbürtige Träger-Illite auftreten, die mit einem annähernd vollständigen Kaolinit-Überzug versehen sind. Von dieser pulvrigen Verwitterung, die Illit, Kaolinit und Feldspat für die Bildung der Tonfraktion bereitstellt, ist in erster Linie ein bestimmter Anteil der stärker serizitisierten Plagioklasse betroffen, doch findet man weißen Zerfall auch auf solchen reinen Feldspäten, deren Oberfläche durch randliche, leichter lösliche Intrusionen stark erweitert wird. Die Begünstigung dieser Form des Feldspat-Zerfalles und das allein davon abhängige Ausmaß der autigenen Kaolinitbildung ist besonders stark in den Rotlehmen, bei denen das Grusbrocken-Verwitterungsstadium wesentlich länger als bei den Regurs angehalten hat. Im übrigen ist die Feldspatverwitterung unter den vorliegenden Standortsbedingungen relativ gering. Die oberflächlichen Anlösungserscheinungen der Mineralkörner halten sich in Grenzen, und die Quarz-Feldspatverhältnisse in den Haupt-Korngrößenfraktionen 200 — 2μ zeigen auch infolge mechanischer Zerkleinerung des Quarzes nur einen unbedeutenden Profilgradienten, der zudem durch eine geringfügige Feinstdetritus-(Ton-)Verlagerung beeinflußt sein kann. Der Kaolinitgehalt der Tonfraktion liegt im Rotlehm bei 25%, übersteigt in den Regurproben aber nur bei extremster Verwitterung 10%.

Glimmerverwitterung:

Der Übergang der groben Gesteinsglimmer in die Tonsubstanz der Rotlehm- und Regurböden vollzieht sich in der Weise, daß schon während des Gruszersatzes durch randliches Aufblättern der Glimmerplättchen, Abbruch feiner Schüppchen und großflächiges Abblättern ein feinstkörniger, durch oberflächliche Eisenoxyd-Freisetzung gelbbraun gefärbter pulvriger Mineraldetritus angehäuft wird. Dieser zeigt zunächst noch die klaren Röntgeninterferenzen kristalliner Chlorite und Biotite, bald erfolgt jedoch vom Rande her die innerkristalline Aufweitung. Im Phasenkontrastverfahren zeigten die Illite der Korngrößenfraktion 2— 6μ im unteren Regurhorizont bereits Randzonen mit Brechungsindizes mont-

moriner Tonminerale. Bei stärkerer Verwitterung — wie besonders in den Regurs — resultieren schließlich vollständig innerkristallin auf einen Basisabstand von 14 Å aufgeweitete Dreischicht-Tonminerale, die durch Erhitzen (500°) auf 10 Å kontrahiert werden und deren 060- bzw. 06-Reflexe noch auf trioctaedrischen Besatz der Octaederschicht schließen lassen.

Tonbildung:

Trotz großer äußerer Unterschiede im Profilbild zeigt der Tonbildungsprozeß der Rotlehm- und Regurprofile einen beiden gemeinsamen Grundzug, der — in Abhängigkeit von der in den einzelnen Bodenhorizonten und Profilen unterschiedlich weit fortgeschrittenen Mineralverwitterung — lediglich graduelle Unterschiede in der Zusammensetzung der Tonproben zuläßt.

Eine autigene Entstehung von röntgenographisch erfaßbaren kristallinen Tonmineralien aus Ionen oder Gelen dürfte im vorliegenden Fall nur in sehr geringem Ausmaß zur Tonbildung beigetragen haben (z. B. bei der Hornblende-Verwitterung). Die Herkunft der neben Quarz- und Feldspatdetritus vorliegenden Kaolinitminerale (Fireclay-Halloysit-Serie) konnte bereits auf die Feldspatverwitterung zurückgeführt werden.

Die in allen Tonproben mengenmäßig weitaus überwiegenden Dreischichtminerale entstammen im wesentlichen der mechanischen und chemischen Verwitterung der drei Ausgangsminerale Chlorit, Biotit und Serizit (i. Feldspat). Der Umwandlungsprozeß dieser mechanisch sehr viel stärker als der Feldspat verwitternden Mineralkomponenten konnte auf Grund eingehender röntgenographischer Untersuchungen unter Zuhilfenahme des Aufweitungsverhaltens mit H₂O und Glycerin bei verschiedenen Kationenbelegungen¹⁾ als in allen drei Profilen einheitlich ermittelt werden.

Die Chlorite werden zunächst in „swelling chlorites“ umgewandelt. So konnten z. B. in dem erst schwach verwitterten untersten Talregur-Horizont 30—40% der bisher gebildeten Tonsubstanz als Quellchlorit identifiziert und als erstes Verwitterungsprodukt der mechanisch zerkleinerten Chlorite gedeutet werden. Die Aufweitbarkeit dieser Chlorite mittels Einbau einer einmolekularen Glycerinschicht muß auf den teilweisen Verlust oder Zusammenbruch der Brucitschicht zurückgeführt werden, wodurch die Variabilität der Basisabstände ausgelöst wurde. Wie der oben gezeigte Verwitterungsgang der biotitbürtigen Illite mündet auch der Chlorit-Verwitterungsprozeß wie auch vielleicht der Umwandlungsgang der serizitbürtigen (dioctaedrischen) Illitkomponente schließlich bei fortschreitender Verwitterung in den Bildungsprozeß eines innerkristallin quellenden Dreischichtminerals ein, das ein den Vermiculiten niederer Elementarzellenladung (sowie dem Ammerzooit Van der

¹⁾ Mit Hilfe dieser Methodik (22) läßt sich eine detaillierte Charakterisierung und Einordnung der Dreischicht-Tonminerale im Boden auf Grund ihrer effektiven Gesamtladung durchführen.

Marels) ähnelndes Aufweitungsverhalten zeigt und welches das Haupttonmineral der stärkeren Verwitterungsglieder darstellt.

Die KUK-Werte (nach Mehlich) der Tonfraktion liegen demgegenüber mit ca. 48 mval/100 g Ton (beim Rotlehm), ca. 58 mval/100 g Ton (beim Regur) relativ niedrig, was auf einen hohen Anteil an amorphen (oxydischen, silikatischen) Beimengungen hinweist. Der K_2O -Gehalt der Tone liegt zwischen 2% und 3%, was ebenfalls für die Herkunft der Tonminerale aus der Verwitterung der primären Gesteinsglimmer spricht. Der hohe Prozentanteil der Mg-Ionen an der Belegung der Bodenaustauscher muß ebenfalls durch die starke Verwitterungs-Freisetzung aus den primären Biotiten und Chloriten erklärt werden.

Überraschend hoch ist mit 1—11% der CaO-Gehalt der ohne HCl-Behandlung gewonnenen Tone. Da Calcit nur in minimalen Mengen auftritt, muß mit einer Bildung von Ca-Silikaten in den amorphen Verwitterungs-Randzonen der Feldspäte wie auf den inneren und äußeren Oberflächen der Tonminerale gerechnet werden, wie sie in ähnlicher Weise auch in europäischen Braunlehmern beobachtet wird.

Humus:

Die schwarze Regurfärbung ist nicht anorganischen Ursprungs, d. h. beruht nicht — wie einzelne Autoren annahmen (7, 16, 23) — auf der Bildung fein verteilter Mangan- und Eisenoxyside (Magnetit) oder der Eigenfarbe bestimmter silikatischer Mineralarten (9, 10). Sie ist vielmehr durch geringe Mengen feinverteilter Huminstoffe bedingt, die als Fe-Ca-Humate in außerordentlich fester Valenz- und Adsorptionsbindung als Hüllen auf den Oberflächen der Tonminerale, besonders der stärker mit Eisenoxysid verkrusteten, vorliegen. Die hohe Oxydationsstabilität dieser Hüllen gegenüber H_2O_2 , die bereits mehrfach Zweifel an deren organischer Natur aufkommen ließ (24, 25), beruht weniger auf einer durch feinverteiltes Eisen- oder Manganoxysid ausgelösten Redox- oder Katalytzerersetzung (26, 27) und Inaktivierung des H_2O_2 als vielmehr auf der Stabilität der organomineralischen Komplexbildung mit Schwermetallen, besonders dem Eisen und seinen Oxyden (28). Wie bei den Ton-Humat-hüllen der schweren europäischen Tonschwarzerden (Lacoviste, Smolnitza, Carbonat-Mullgley) oder bei den Rest-Humathüllen von vorher mit Alkali partiell extrahierten deutschen Feuchtschwarzerden aus Löß verschieben hier die Ton-Humuskoppelung und das Eisen in seinen verschiedenen Formen als Komplexion den Polymerisations-Gleichgewichtszustand der Huminsäuren und Humate so stark nach der hochpolymeren Seite, daß z. B. bei einer repetierenden NaOH- oder Sodabehandlung in einem einzelnen Extraktionsgang jeweils nur äußerst geringe Humatanteile durch Depolymerisation in Solphase gebracht werden können und damit oxydabel werden.

In Modellversuchen (2) konnte gezeigt werden, daß die enge, hüllenförmige Bindung der Huminsäuren an die eisenoxysidverkrusteten Tonmineral-Oberflächen in Böden mit Bicarbonatmetabolik dadurch gefördert wird, daß die Eisenoxysidkrusten eine starke katalytische Aktivität bei der oxydativen Polymerisation niedermolekularer Oxyphenole zu Huminsäuren entfalten. Bei den Regurs ist

dieser Effekt und die dadurch bewirkte innige Koppelung von Ton, Eisenoxydverbindungen und Huminsäuren besonders stark wegen der periodischen Austrocknung und der ständig fortschreitenden Verwitterungs-Freisetzung von Eisen in der Monsunzeit mit der periodischen Neubildung und Reaktivierung katalytisch aktiver Krusten.

Eine Beschleunigung der extraktiven Humatabtrennung läßt sich daher nur durch eine gleichzeitige Eisenextraktion erzielen. Dies kann u. a. durch eine umschichtige HCl- und NaOH-Behandlung oder durch wiederholte Dithionit-Citrat-Extraktionen (30) erfolgen. Bei letzterem Verfahren erhält man in den neutralen Fe-Extraktionslösungen braune Sole aschereicher Huminsäuren, die noch immer eine starke Komplexbindung mit größeren Mengen Eisen, Eisenoxyden, amorpher und feinstkristalliner Tonsubstanz aufweisen und auf präparativem Wege (Umfällung, Zentrifugieren, organ. Solventien) ohne eine Zerstörung der organischen Komponente kaum von diesen Bestandteilen abtrennbar sind. Zugleich bewirkt diese Bindung eine derartig hohe Abbauresistenz, daß z. B. eine oxydative Aufhellung der gereinigten alkalischen NaOH- und neutralen Dithionitextrakte mittels H_2O_2 nur unter wechselweiser Ansäuerung und damit Humat-Komplex-Instabilisierung sowie protolytischer Zerstörung der Komplexbildner erreicht werden kann. Durch fortlaufende Umfällungen und Tonabtrennungen konnte an einigen Regurproben der Aschegehalt der Humatextrakte auf ca. 25% der Trockensubstanz gedrückt werden. Dabei wurde besonders der Gehalt an sorptiv gebundenem, durch Mineralverwitterung freigesetztem Al_2O_3 , z. T. auch der SiO_2 -Gehalt vermindert, während sich die Fe-Anteile infolge ihrer festeren Bindung relativ erhöhten (12–15% der Asche), ein Befund, der sich mit den Extraktionsergebnissen an europäischen Schwarzerdeformen deckt (1). Der verbleibende SiO_2 - Al_2O_3 -Rest lag z. T. in Form eines durch Humatkopplung fest an die organische Substanz gebundenen, feinstkristallinen, quellfähigen Dreischicht-Tonminerals vor, das vermutlich infolge Kontamination durch die Huminstoffe an einer vollständigen Kaliumkontraktion gehindert wurde.

Mineraldaten: Basisreflex: 14,3 Å, Glycerinaufweitung: 18–19 Å

K-Kontraktion: Band von 10–14 Å, max. Reflexintensität 12,8 Å

Thermokontraktion: bei 400° auf 10 Å.

Der chemische Aufbau der Humathüllen um die Tonmineralteilchen wurde durch eine fortschreitende schonende Ablösung der Humathüllen in den schwarzen Tonsuspensionen mit Hilfe einer vielfach wiederholten HCl-NaOH-Extraktion und Ermittlung der jeweils gebundenen Ascheanteile untersucht. Im Gegensatz zu den Feuchtschwarzerden des gemäßigten Klimaraumes, bei denen in der Regel auch dickere Humathüllen (> 300 Å), deren periphere Zonen reich an Amino-N, aschearm, rascher depolymerisierbar und leichter oxydabel sind, eine ausreichende Auf- und Abbau-Gleichgewichtsstabilität besitzen, können sich unter dem warmen Monsunklima des Regurs nur sehr dünne (< 40 Å), unmittelbar mit der Anwitterungsschicht des mineralischen Trägers in Kontakt stehende und nur unter dem Einfluß der festen Oxydbindung hinreichend stabilisierte, aschereiche und

vermutlich auch stärker „inkohlte“ Humathüllen gegenüber dem verstärkten oxydativen Angriff im Boden halten (Vergleiche durch Oxydation mit K-Permanganat). Der Aschegehalt dieser Hüllen beträgt schon in den Außenschichten 30–40% und steigt mit Annäherung an die Mineraloberfläche rasch auf über 85%. Gleichsinnig steigt der Fe-Gehalt sprunghaft an, während das Ca annähernd gleichmäßig über den Querschnitt der Humathüllen verteilt ist. Das $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis nähert sich infolge relativer Verminderung des freien Al immer stärker dem der silikatischen Kernsubstanz.

Gefügeentwicklung:

Die aus den Korngrößen-Diagrammen der Rotlehm- und Regurprofile (s. Abb. 4, Tab. 1) ersichtliche relative Zunahme an Tonsubstanz in den tieferen Horizonten läßt sich, wie die quantitative volumenmäßige Ermittlung der Mineralarten-Zusammensetzung und die mikromorphologische Untersuchung ergab, nicht durch eine verstärkte Tonbildung in diesen Horizonten, sondern durch eine Tonmigration und -infiltration aus den oberen Horizonten heraus erklären. Das Rotlehmprofil zeigt eine dementsprechende makromorphologische Gliederung in einen Tonverarmungs-(Ae)- und Toninfiltrations-(Bt)-Horizont. Im Regur dagegen vollzieht sich der Prozeß der Verlagerung humatumhüllter Tonsubstanz innerhalb der makroskopisch, auf Grund ihrer Schwarzfärbung als A-Horizont bezeichneten Bodenschicht, in der sich nunmehr ebenfalls Tonverarmungs- und -anreicherungs-horizonte herausdifferenzieren, die hier allerdings nur durch ihr Texturdiagramm, nicht aber in ihrer Färbung unterscheidbar sind und auf Grund ihres speziellen Entwicklungsprozesses als A_e - und A_t -Horizont bezeichnet werden können.

In dem an Grobskelett reichen Rotlehmprofil ist eine Tonmigration durchaus verständlich (s. Tafel XV, Abb. 1 a u. 1 b): Die feinkörnige, durch Eisenoxyde rotbraun gefärbte Verwitterungsgrundmasse aus Ton- und Schluffteilchen (Plasma, Matrix) bildet im durchfeuchteten Zustand (Monsunzeit) einen teilweise beweglichen Brei, das sog. „Fließplasma“ (31), das zum allseitigen Umfließen der groben Skeletteile neigt [porphyropeptisch (32)], aber noch in keinem Horizont mengenmäßig ausreicht, um alle Oberflächen zu bedecken und alle Skelettzwischenräume zu füllen. Bei Austrocknung brechen immer wieder durch Schrumpfung der peptisierten Tonsubstanz innerhalb der kohärenten Plasmateile neue Systeme von weniger gegliederten Hohlräumen und irregulären Haarrissen auf. Dieses Netz von Austrocknungsrisen geht bevorzugt von sekundären Hohlräumen oder glatten Mineraloberflächen aus, von denen das Plasma auf Grund seiner inneren Kohärenz leicht abspringt. Durch Trockenrißbildung zergliedert sich das Bodenplasma in feinpolyedrische Absonderungs-Aggregate, deren innere Stabilität bei geringeren Feuchtegraden hauptsächlich durch die Eisenoxydverkrustung der Einzelteilchen gewährleistet ist. Bei stärkerer Durchfeuchtung zerfallen diese Trocknungsaggregate jedoch leicht wieder in Einzelkörner, wobei zunächst der Feinton peptisiert wird und in Form von regelungsdoppelbrechenden Schlieren (Tafel XV, Abb. 1 b) in den Rissen, besonders entlang den Oberflächen der Skeletteilchen in Erscheinung tritt. Im A_e -Horizont (Tafel XV, Abb. 1 a) reicht der Tonanteil nicht mehr zur Feinpolyederbildung aus, er verkittet lediglich bei Austrocknung die Skeletteilchen zu größeren Schollen.

Gegenüber dem Rotlehm sind bei den kompakten Regurs, die durch eine stärkere Mineralverwitterung und Tonbildung und dementsprechend

durch Skelett- und Sickerporenarmut gekennzeichnet sind (vgl. Tafel XVI, Abb. 2 a), Verlagerungsvorgänge nicht ohne weiteres zu begründen. Es ist hier nach mikromorphologischen Vorgängen zu suchen, die nicht nur die Auswaschung und Tonmigration, sondern überhaupt erst einmal die tiefgründige homogene Durchmischung des A-Horizontes und die Ton-Humus-Komplexbildung zu erklären gestatten. Der Regenwurm, der diese Funktion in den schwarzerdeartigen Böden der gemäßigten Zonen ausübt, fehlt hier völlig, und die Durchwurzelungsintensität und biologische Belebtheit dieser Standorte ist relativ gering. Einen Hinweis auf eine abiologische Möglichkeit der tiefgründigen Durchmischung gibt die Beobachtung, daß die sich in der trockenen Jahreszeit an der Bodenoberfläche bildende Staubschicht beim Beginn der Monsunzeit in die bis zu 1 m tiefen Trockenrisse hineingespült wird und dort durch Quellungsvorgänge in die Bodenmasse langsam hineingearbeitet wird. Einen weiteren Hinweis gibt die Erscheinung, daß sich bereits im Dezember innerhalb des A_c-Horizontes am unteren Saum der durch Austrocknung gebildeten Block- und Schollenabsonderungen ein Besatz von feinen polyedrischen, Wurmlösungsmassen vortäuschenden Absonderungskörpern zeigt, der nach Ablösung später auch zur Füllmasse der entstehenden Trockenspalten wird¹.

Mikromorphologisch stellt sich dieser rein physikalische Durchmischungsprozeß wie folgt dar²). In Tafel XVI, Abb. 2b (toninfiltrierter A_t-Horizont des Talregurs) sind im Zuge der tiefgründigen Bodenaustrocknung nach der Monsunzeit zahllose sich kreuzende Schrumpfspalten aufgerissen, die ein Feinblockgefüge bilden, das aber infolge weiterer allseitiger Schrumpfbewegungen der humatumhüllten Tonmassen bei zunehmender Austrocknung die Tendenz zeigt, in sich weiter zu Feinpolyedern zu zerfallen. Am Kreuzungspunkt der in Abb. 2b gezeigten Spaltrisse lösen sich bereits von den Ecken und Rändern her solche Feinpolyeder ab, die dann in die Spalten hineinfallen. Im oberen Bildteil verstopft bereits ein älteres Aggregat die hier stark verbreiterte aufsteigende Spalte. In den nachfolgenden Monsunzeiten verschmelzen diese Gefügeelemente dann wieder langsam im mehrmaligen Wechsel von Durchfeuchtung und Austrocknung mit den umliegenden Bodenmassen, wozu wahrscheinlich mehrere Schrumpfs- und Quellungsperioden erforderlich sind.

Dieser Vorgang einer ständig wiederholten, durch das Kolloidverhalten ausgelösten Gefügedurchmischung erklärt auch z. T. die Tatsache, daß die im Dünnschliff beobachtbaren Fließplasma-Bewegungen schwächer erscheinen, als es der analytisch ermittelten Tonverlagerung entsprechen würde. Als ausreichend stabiles Leitbahnsystem, in das bei Einsetzen

¹) Dieser Prozeß ist auch unter den Bezeichnungen „selfmulching“ oder „selfploughing“ bekannt.

²) Herrn Prof. Dr. K u b i e n a, Hamburg-Reinbek, sind wir zu besonderem Dank dafür verpflichtet, daß er uns die Möglichkeit gab, die Dünnschliffe in seinem Institut anzufertigen.

der Monsun-Durchfeuchtung nach Abfuhr flockender Ca-Ionen peptisierte Tonmassen austreten und sich zu regelungsdoppelbrechenden Schlieren formieren können, kommt nur das Spaltennetz in Betracht, das aber infolge der Kolloidaktivität im Laufe der Jahre eine stets wechselnde räumliche Anordnung einnimmt, so daß die Fließplasmakomplexe ständig wieder zerstört werden. Fließstrukturen können sich daher vorwiegend nur dort halten, wo die Spalten infolge der Kohärenz abplatzender Tonmassen direkt an größeren glatten Mineraloberflächen entlangstreichen. Der hier abgelagerte, teilchengeregelte Fließtonbelag erscheint dann nach wieder eingetretener Durchmischung der Bodenmasse als heller, doppelbrechender Oberflächenbelag (vgl. z. B. Tafel XVII, Abb. 2 c, oben).

Bei den fortgeschrittenen Entwicklungsstadien des Regurs kann der A_e -Horizont durch Fließplasma-Abbewegung so weit an Ton verarmen, daß — wie beim Rotlehm A_e -Horizont (Tafel XV, Abb. 1 a) — keine für eine Polyederabsonderung hinreichend großen kohärenten Ton-Schluff-Komplexe mehr vorhanden sind. Die feinkörnige Bodenmasse, die sich nur noch mit Fließstrukturen auf den verbliebenen großen, zusammen-gesackten Mineralteilchen anordnen kann, verkittet diese bei Austrocknung ebenso wie im Rotlehm zu festen groben Schollen und Blöcken.

Die Fließplasmасhlieren im B_t -Horizont werden z. T. auch von fein-verteilten Humatüberzügen maskiert. Die Einwanderung der Huminsäuren aus den sich zersetzenden Wurzelresten in die Mineralmassen hinein erfolgt in ähnlicher Weise wie bei den schweren europäischen Ton-Carbonatanmooren. Im reduktiven Reaktionsmilieu der durchtränkten Regur-tonmassen wandern und diffundieren die gefärbten und ungefärbten organischen Zersetzungsprodukte fingerförmig auf Haarrissen, Spalten und freigelegten Oberflächen von Mineralteilchen in das umgebende Bodenmaterial hinein, wobei unter kontaktkatalytischer Oxydopolymerisation und Komplexbildung mit Eisenionen (mit zunehmendem Abstand fortschreitende Fe-Aufnahme nachweisbar!) cpaке lamelläre Humat-Oberflächenüberzüge auf Mineralen und auf Spaltrißwänden entstehen. Die physikalischen Durchmischungsvorgänge sorgen dann später für eine gleichmäßige Verteilung dieser umhüllten Körper auf die gesamte Bodenmasse.

Zerfallsneigung der Strukturkörper:

Aus dem ausgetrockneten Regur- und Rotlehm-Bodenmaterial wurden einzelne, durch Schwundrißbildung entstandene polyedrische Plasmakörper auf ihre Stabilität und Zerfallsneigung bei Wiederbefeuchtung hin untersucht. Bei Durchtränkung mit Wasser trat infolge Luftporensprengung, z. T. auch Tondispergierung, ein Zerfall in Einzelkörner und Feinaggregate ein, deren Größenverteilungsdiagramm durch Siebung ermittelt wurde (bei der Bestimmung der Feinaggregatverteilung wurden die in den Fraktionen enthaltenen größeren Einzelminerale auf Grund einer vollständigen Dis-

pergierung der Substanz rechnerisch eliminiert). Die Rotlehm-Aggregate zeigten bei diesem Test eine wesentlich stärkere Zerfallsneigung als die Regur-Gefügeelemente. In den oberen Rotlehm-Horizonten (A_c) wurde eine fast vollständige Dispergierung in Einzelkörner, in den unteren (B_t) eine Anhäufung echter stabiler Feinaggregate zwischen 120 und 200 μ beobachtet. Dagegen zerlegten sich die Gefügekörper des noch Ca-reichen, tieferen A_t -Horizontes im Regur in relativ stabile Feinpolyeder-Massen von der Größenordnung 500—2000 μ , während in den stärker dispergierbaren Oberflächenhorizonten (A_c) wie beim Rotlehm unter Tondispergierung ein stärkerer Zerfall in Einzelkörner und sehr feinen, ca. 100—120 μ großen Feinpolyedern erfolgte.

In Verbindung hiermit zeigte die Eisenextraktion mit Dithionit (vgl. Tab. 1), daß beim humusarmen Rotlehm die Aggregatstabilität vorwiegend vom Ausmaß der Eisenoxydverkrustung der Mineralteilchen abhängt. Bei etwa gleichem freien Fe-Gehalt im Feinboden von Regur und Rotlehm verteilt sich das freie Fe ziemlich gleichmäßig über die gesamte vorliegende Ton- und Schluffsubstanz und ist dementsprechend in den geringeren Tonmengen des Rotlehms stärker angereichert. Die höhere Stabilität der Regur-Aggregate ist auf die stärkere Kohäsion der Humathüllen besonders im Zustand einer ausreichenden Ca-Belegung und hinreichend hohen Lösungsgleichgewichts-Konzentration an Ca zurückzuführen. Im Regur-Ae-Horizont hat nicht nur der Ca-Mangel, sondern darüber hinaus durch die Humatumhüllung geförderte Verlagerung besonders der eisenreicheren Tonkomponenten einen mindernden Einfluß auf die Strukturstabilität.

Konkretionen:

Ein Charakteristikum des Regurs als Feuchtbildung sind die zahlreichen, über den gesamten A-Horizont verstreuten matt bis glänzend schwarzen, schalenförmig aufgebauten Eisen-Mangan-Konkretionen. Diese stellen typische Fällungskonkretionen dar, die innerhalb kompakter, wasserdurchtränkter Tonmassen dadurch entstehen, daß um bestimmte, die Redoxgleichgewichte verschiebende Kondensationskeime (basische Granodiorit-Komponenten oder Calcitkörnchen) herum aus der Bodenlösung heraus röntgenamorphe, an einer Durchkristallisation gehinderte, manganoxydhaltige Eisenhydroxydkrusten abgeschieden werden, die bei der Ausfällung die silikatischen Bodenteilchen mit einschließen.

Chemische Zusammensetzung	SiO ₂	34%	Glühverlust	10% (z. T. geringe Humatmengen)
	Al ₂ O ₃	18%	Fe ₂ O ₃	18%
	CaO	4%	MnO ₂	18%
	MgO	2%		

Beim Glühen bleiben die Konkretionen schwarz und zeigen bei stufenweisem Erhitzen über 400° zunehmenden Ferromagnetismus, was auf eine partielle Umwandlung Limonit-Maghemit unter dem Einfluß der beteiligten Humatsubstanz zurückgeführt wird. Die Entstehung derartiger Konkretionen ist an das Vorhandensein dichter, langfristig durchfeuchteter Tonmassen gebunden. Im tonarmen, sehr wechselnd feuchten A_c -Horizont

des Regurs sind diese Bedingungen nicht mehr erfüllt. Die hier vorhandenen Konkretionen müssen einer früheren Entwicklungsphase des Bodens entstammen, als die Tonverarmung noch nicht derartig weit fortgeschritten war. Im heutigen Zustand ist hier die ehemals glatte Oberfläche der Konkretionen durch einen dicken, lockeren, rostbraunen, manganverarmten Eisenhydroxydsaum (Limonit) ersetzt (s. Tafel XVII, Abb. 3).

Im Gegensatz zu den Konkretionen des Granitregurs sind die dunklen Konkretionen der Kalksteinregurs manganarm ($< 2\%$ MnO_2) und humatfrei. Beim Erhitzen werden sie rostrot und nicht ferromagnetisch (Goethit-Hämatitumwandlung). Sie bilden sich zum großen Teil bereits in den durchfeuchteten Hohlräumen des in Auflösung befindlichen Kalksteinregurs.

B. Kalkstein-Regur im Baghalkhand

Die hier näher untersuchte Haveli-Mulde (Raum Satna) mit ihrer flachwelligen, durch die annähernd horizontal lagernden Nagode-Kalkmergelbänke gebildeten Oberfläche (33 bis 36) ist von einer nahezu geschlossenen Regurdecke überzogen (vgl. Abb. 2). Die mineralische Ausgangssubstanz für die Regurbildung ist hier ausschließlich der freigesetzte tonige Lösungsrückstand der Mergelkalke, die zu ca. $15\text{--}25\%$ einen gelbgrauen, nicht-karbonatischen Tonanteil enthalten.

Das Spektrum der Regurmodifikationen in diesem Raum liegt zwischen dem „Mar“, der extrem schweren, monsuneitlich nassen, im A-Horizont weitgehend entkalkten, meist aber weniger tiefgründigen Regurvariante der weiträumigen Flachmulden, und dem „Bhat“, der trockeneren, tiefgründigeren (aber nicht kolluvialen), im Oberboden weniger entkalkten Variante auf den wenig höher liegenden, weitläufigen Kalksteinkuppen und deren Flachhängen, besonders in den oberen Hangabschnitten.

Bei all diesen Regurformen findet sich zwischen dem dunklen A-Horizont und dem anstehenden Gestein ein Übergangshorizont, der als „Murrum“ bezeichnet wird. Dieses Murrum besteht aus einem Gemisch von grobem, angelöstem Mergelkalk-Detritus, feinen und groben Konkretionsneubildungen aus CaCO_3 , die z. T. durch Carbonatauswaschung aus der Bodendecke, überwiegend jedoch vom periodisch einstauenden Grundwasser ausgeschieden sind, und dem gelbgrauen, tonigen Lösungsrückstand des Mergelkalkes, der bei fortschreitender Lösungsverwitterung den Murrum-Horizont in zunehmendem Maße gegen perkolierendes Bodenwasser abdichtet. Besonders beim Mar ist dieser Horizont bei geringerer Mächtigkeit außerordentlich kompakt.

Die bodentypologische Differenzierung, die unterschiedliche Tiefgründigkeit und die dem widersprechende verschieden intensive Carbonatabfuhr aus den A-Horizonten der Regurs sind in diesem Raum in erster Linie auf die geologisch-hydrologischen Gegebenheiten zurückzuführen. Das Ausgangsgestein bildet mit seinem kommunizierenden System an horizontalen Schichtfugen und vertikalen Klüften einen Wasserspeicher, der in der Monsunzeit mit Wasser aufgefüllt wird, das sich hier an Ca-Bicarbonat sättigen kann. Die Mächtigkeitsentwicklung der Regurdecke,

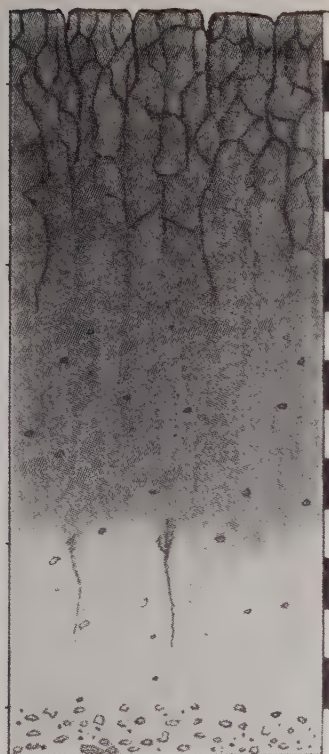


Abb. 6 u. Tab. 2. Kalkstein-Regurformen im Baghalkhand.

Tabelle 2

Prof. IV: Bhat (Hang)

Dunkelgrauer, wenn feucht, tief schwarzer Ton, der harte Blöcke mit innerem Feinpolyedergefüge absondert. Viele Eisen-Mangan- und Kalk-Konkretionen, neben mehligem Kalkausscheidungen.

Gesamtboden		Feinboden						KUK (Ba- az.) mval	Humus %
pH (H ₂ O)	Kalk- skelett %	CaCO ₃ %	Korngrößen (kalkfrei)						
			<2 μ	2—20 μ	20—200 μ	200—2000 μ			
0—15 cm									
7,8	12	—	39	29	31	1	39	1,03	
15—50 cm									
7,8	12	1,4	41	29	29	1	41	0,86	
50—107 cm									
7,9	12	0,6	43	27	27	1	43	0,69	
107—140 cm									
8,0	20	8,5	41	26	28	3	41	0,47	
140—180 cm									
8,1	45	11,6	42	27	28	2	n. b.		

Graugelber Ton mit geringer Durchwurzelung. Höherer Anteil an Skelett, Konkretionen und Kalkausscheidungen. Leitbahnen (grobe Wurzelgänge, Trockenrißausläufer?) sind mit schwarzem Fließplasma aus dem darüberliegenden Horizont ausgefüllt.

Hellgelber Verwitterungslehm, skelettreich und etwas verhärtet (lockeres Murrum).

Prof. V: Mar (Senke)

Grauschwarzer, wenn feucht tief schwarzer, carbonatfreier Ton, der beim Austrocknen sehr harte Blöcke absondert. Die Durchwurzelungszone reicht bis zu 50 cm. Besonders im oberen Teil finden sich kaum weiße Kalkkonkretionen. Ihre Zahl nimmt nach unten hin zu, wo sie meist mit konkretionärem Eisen und Mangan teilweise überzogen sind.

0—13 cm	7,1	4	—	44	29	26	—	42	0,76
13—45 cm	7,7	4	—	45	27	26	—	42	0,72
45—90 cm	7,7	6	—	49	26	25	—	43	0,67
90—105 cm	8,1	26	7,6	46	26	27	2	40	0,60

Hellgrauer, skelettreicher Horizont mit mehligem Kalkausscheidungen: oberes Murrum.

Murrum (graugelb)

die unter Auflösung des Mergelkalkes und Freisetzung der Tonanteile durch das in der Monsunzeit auftretende Sickerwasser erfolgt, wird von der Maximalhöhe dieses periodischen Grundwasserspiegels begrenzt. Die Flachgründigkeit des abgebildeten „Mar“-Profiles (Abb. 6) wird z. B. dadurch erklärt, daß hier der Grundwasserspiegel lange Zeit noch über den obersten Kalksteinbänken steht.

Demgegenüber sind der Profilvertiefung in den etwas höherliegenden Flachhang- und Kuppenlagen bei wesentlich tieferliegendem Grundwasserspiegel keine derartig engen hydrologischen Grenzen gesetzt. Die Regur-entwicklung ist hier eng mit bestimmten Karstphänomenen gekoppelt. Hierzu gehört die Bildung von „Kureis“, unregelmäßigen, oft spaltenförmigen Löchern in der Bodendecke von 10–50 cm Öffnungsweite und -tiefe und einer Länge bis zu mehreren Metern, die unterirdisch miteinander in Verbindung stehen können und sich unter entsprechenden Reliefverhältnissen zu Gullies weiterentwickeln können. Die Regurflächen in solchen Lagen sind häufig völlig durch solche Kureis zernagt. Nach Einebnung durch ackerbauliche Nutzung bildet sich dieses Phänomen in Zeiträumen von mindestens 50 Jahren immer wieder von neuem aus.

Die Kureis (Abb. 7) liegen direkt über tiefen, durch Lösungsverwitterung stark erweiterten Gesteinsklüften, die mit Murrum gefüllt sind, das sich in ständiger Sackung befindet. Dieses Murrum zieht sich bis weit in die ebenfalls durch konzentrische Gesteinsauflösung erweiterten Schichtfugen hinein. Der Lehmanteil in den Hohlraumfüllungen ist z. T. aus dem darüberliegenden Bodenmaterial zugerutscht und zugeflossen, worauf auch die Ausrichtung der Block-

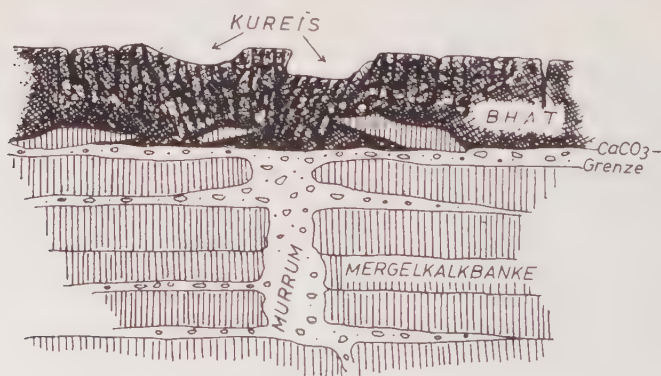


Abb. 7. Bildung von Kureis über Lösungsspalten.

absonderungen im aufliegenden Regurprofil hinweist. Die dunkle Färbung des der Spalte zugeführten Regurmaterials ist bei diesem Prozeß anschließend bis herauf an den Carbonatspiegel, der durch die Obergrenze des periodisch stark schwankenden Hangwasserspiegels festgelegt wird, sekundär durch Carbonatausblühungen, Durchmischung und Kalk-Konkretionsbildungen überdeckt worden.

Eine Ermittlung der Skelettdiagramme in den A-Horizonten vom „Bhat“ und „Mar“ ergab, daß nur noch im „Bhat“-Profil — infolge des

höheren Anteils von ablaufendem Oberflächenwasser an der Gesamtniederschlagsmenge und vermutlich unter Beteiligung der stärkeren karstbedingten Durchmischung — größere Anteile an Carbonaten verfügbar sind, während sich im „Mar“ — unter zusätzlicher Zufuhr von Oberflächenwasser aus den Hanglagen — nur einige wenige Carbonatreste unter Oxydverkrustungen erhalten haben. Die chemischen, mineralogischen und gefügekundlichen Untersuchungen (vgl. Abb. 6, Tabelle 2) zeigen bis auf den Tongehalt weitgehende Übereinstimmung mit dem Granitregur, so daß hier auf eine Besprechung verzichtet werden kann. Bei der hohen Gefügedichte des Kalksteinregurs zeigte sich besonders deutlich der mikromorphologische Vorgang der Ton-Dispergierung und räumlichen Texturdifferenzierung von den stark durchfeuchteten Schrumpfrißwänden aus, ferner die Bewegung des schwarzen Fließplasmas in die unterlagernden gelbgrauen Ton- und Murrumlagen hinein, ein Vorgang, der — obwohl infolge des geringen Sickerporenvolumens gehemmt und granulometrisch kaum nachweisbar — auch hier entscheidend zu der nicht-zoogen bedingten Tiefgründigkeit des schwarzen Horizontes beigetragen hat. Die maximale Durchwurzelungstiefe der Vegetationsdecke erreicht im feuchteren „Mar“ knapp 50 cm.

Diskussion

Die dargestellten bodengenetischen Befunde, die Art der Vergesellschaftung des Regurs mit anderen Bodentypen unter einheitlichen Monsunklima-Bedingungen und die Verbreitungsbedingungen des Regurs auf sehr verschiedenartigen Ausgangsgesteinen (Granit, Kalkstein) zeigen, daß alle bisherigen Deutungen des Regurs als *Klimasol* oder *Lithosol* (38, 6, 37, 15, 11) einseitig sind und den tatsächlichen Gegebenheiten nicht gerecht werden.

Unter den bodengenetischen Bedingungen des vorderindischen Monsunklimas ist die Regurverbreitung eng an solche Standorte gebunden, die im jahreszeitlichen Durchfeuchtungswechsel durch eine möglichst langanhaltende Periode der Wasserübersättigung und damit durch eine lange anaerobe Phase gekennzeichnet sind. Hierzu gehören z. B. die während der Monsunzeit übersättigten lockeren und dichten Verwitterungsdecken auf wasserundurchlässigen Unterlagen und die vom Grund-, Hang- und Muldenwasser durchstauten Bodendecken der Senken und Pfannen, besonders aber auch alle tonreicheren und dichten Bodensubstrate (Verwitterungsdecken, Sedimente), die — selbst bei durchlässiger, gut dränierender Unterlage — schon bei geringen Mächtigkeiten zu langfristiger Staunässe während und nach dem Monsunregen neigen. Trotzdem ist auch die Bodenhydrologie nicht der allein für die Regurbildung ausschlaggebende Faktor. Unter den periodischen und permanenten Naßböden, die im Monsunklima Indiens einen großen Anteil der Oberfläche einnehmen, treten neben dem Regur in weitem Umfange auch nicht-regurartige Naßböden (*Pseudogleye*, *Gleye*) in vielen Varianten auf.

Vielmehr muß als die entscheidende physiko-chemische Grundbedingung aller Regurformen das Vorliegen eines bodenchemischen Stoffwechselprozesses angesehen werden, der bereits in der Einleitung unter dem Sammelbegriff „Bicarbonatmetabolik“ besprochen wurde. Dieser Prozeß unterscheidet die Regurböden einerseits von den übrigen Typen stau- und grundwasserfeuchter Böden, gestattet aber andererseits die Parallelisierung des Regurs mit den Schwarzerdeformen anderer Erdteile und Klimazonen. Die Bicarbonatmetabolik als Betrachtungsgrundlage erlaubt die Entstehung wichtiger, global verbreiteter Schwarzerde-Phänomene, so z. B. den Mineralverwitterungs-Typus und den organomineralischen Reaktionschemismus, speziell die Art der Humuskonservierung in Form abbau-stabilisierter Humathüllen und die dadurch ausgelöste Veränderung des kolloidehemischen Verhaltens der Tonsubstanz, auf eine gemeinsame Basis zurückzuführen. Diese liegt darin, daß die Summe der chemischen Einzelprozesse der Schwarzerdebildung — und hierin stimmt der Vorgang der Regurbildung trotz der aufgezeigten warmklimatisch bedingten Abweichungen (z. B. im Ausmaß der Mineralverwitterung, in der geringen Gleichgewichts-Humatmenge (29), im Vorherrschen abiologischer Durchmischungsprozesse) mit den Schwarzerdebildungen gemäßigter Klimazonen weitgehend überein — an eine ausreichende Durchfeuchtung des Bodenmaterials gebunden ist, die aber den Charakter einer Wechseldurchfeuchtung mit Naß- und Trockenphasen hat und jahreszeitlich ein partiell anaerobes Bodenmilieu mit hohen, biologisch bedingten CO_2 -Partialdrücken hervorruft. Entscheidend ist dabei jedoch die Aufrechterhaltung eines neutralen bis schwach alkalischen Reaktionsmilieus der Bodenlösung durch Neutralisation der HCO_3^- -Ionen (und anderer anorganischer und organischer Säurereste) mittels Ca^{++} -Ionen, ein Vorgang, der für den erfordernten pH-Bereich nur durch Lösungskontakt mit einem rasch in Lösung gehendem CaCO_3 -Bodenkörper gewährleistet ist. Die hierfür erforderlichen Carbonatmengen können entweder im Ausgangsmaterial, aus dem sich der Boden entwickelt, selbst enthalten sein (endogene Bicarbonatmetabolik) oder — bei schwarzerdeartigen Bildungen auf primär kalkarmen oder -freien Substraten — im Lösungsbereich des vom Untergrund her eindrückenden Grundwassers vorliegen (Grundwasser-Bicarbonatmetabolik).

Im europäischen Raum sind zwar beide Formen der Bicarbonatmetabolik nebeneinander verbreitet, doch herrscht die endogene Bicarbonatmetabolik vor (z. B. bei den Schwarzerdeformen auf grundwasserfreien Lössen und Mergeln). Das heißt, die Schwarzerdephase als temporärer Bodenentwicklungs-Zustand bleibt so lange erhalten, wie bodeneigenes CaCO_3 im Bereich der dunklen A-Horizonte verfügbar ist. Im kontinentalen Klimabereich Europas, wo sich auf- und absteigender Lösungs-transport die Waage halten, ist dieser Zustand und damit das Schwarzerde-Stadium permanent, im atlantischen Klimabereich unter verstärkter perkulativer Carbonatabfuhr dagegen zeitlich befristet. In diesen feuchteren Gebieten finden sich heute holozäne Schwarzerdeformen nach dem relativ kurzen 10 000–15 000 jährigen postglazialen Bodenentwicklungs-Zeitraum nur noch dort, wo entweder primär sehr carbonatreiche Ausgangsgesteine

(Kalklöße, Mergel) oder dichte, zur Staunässe neigende Carbonatlöß- und Mergelsubstrate die Carbonatabfuhr derartig gehemmt haben, daß heute noch eine Bicarbonatmetabolik möglich ist (Pseudo-Tschernoseme). Unberührt hiervon sind die in beiden Klimabereichen auftretenden hydromorphen Feucht-Schwarzerdeformen, bei denen — unabhängig vom primären Carbonatgehalt der Bodendecke — periodisch oder ständig einstauendes, bicarbonatgesättigtes Grundwasser für eine dauernde Aufrechterhaltung des Calciumspiegels sorgt. Extreme Bodenformen dieser Gruppe aus dem pannonischen Raum (Lacoviste, Smolnitza), die wir untersuchten, lassen bereits deutliche Anklänge an die Regurformen erkennen.

Unter diesem Aspekt ist es erklärlich, daß bei den intensiven warmklimatischen Verwitterungsbedingungen und dem starken perkolutiven Lösungstransport in den Bodendecken des Monsunraumes, besonders auch im Hinblick auf die langen Entwicklungszeiträume der indischen Böden, die infolge Fehlens einer pleistozänen Unterbrechung das Vielfache unserer holozänen Bodenbildungsperiode betragen, der Regur als schwarzerdeartige Bodenbildung sich (abgesehen von den juvenileren Schwemmlandregurs) nur dort erhalten haben kann, wo carbonathaltiges Grundwasser ständig eingewirkt hat (siehe z. B. den Granitregur). Die besonders starke Verbreitung der Regurs auf Kalkmergelsubstraten wie den Nagode-Kalken ist natürlich auch auf eine ursprünglich wirksam gewesene *endogene* Bicarbonatmetabolik zurückzuführen, die durch den hohen primären Carbonatgehalt der kalkskeletthaltigen, tonigen Verwitterungsdecken ermöglicht wurde und auf Grund der Undurchlässigkeit und Staunässeigung und damit der gehemmten Carbonatabfuhr zum Teil noch heute wirksam ist. Dies ist besonders noch in den Flachhanglagen der Mergelkalkkuppen der Fall, die infolge der geschilderten Karstphänomene einer langsamen geologischen Einebnung unterliegen. Hier ist eine fortlaufende Regeneration der Regurphänomene insofern möglich, als während der Nachsackung der Kureis ständig Kalkmergeldetritus und toniger Lösungsrückstand miteinander gemischt werden. Auf den tiefliegenden Kalkmergelplateaus, die auf das Niveau des maximalen Monsun-Grundwasserspiegels erniedrigt sind, fehlt dieser Prozeß jedoch, und die bodeneigenen Kalkreserven werden langsam aber ständig vermindert, so daß schließlich auch hier die Erhaltung des Regurs allein dem konservierenden Einfluß der Grundwasser-Bicarbonatmetabolik zugeschrieben werden muß, wie auch die Art der Konkretionsbildung bestätigt.

Allerdings lassen alle hier untersuchten Regurformen erkennen, daß sich bei zunehmender Mächtigkeit der Bodendecke der den ursprünglichen schwarzerdeartigen Zustand stabilisierende Effekt des bicarbonatgesättigten Stau- und Grundwassers immer mehr auf die unteren Abschnitte des Bodenprofils beschränkt. Im oberen Teil des A-Horizontes wird dagegen — analog dem Prozeß der Tondurchschlammung in den mitteleuropäischen, in Entkalkung begriffenen, „degradierten“ Feuchtschwarzerdeformen — die Bicarbonatmetabolik durch den *Peptisationsprozeß* des schwarzen Bodenplasmas abgelöst. Dieses wird infolge

einer Veränderung des kolloidchemischen Zustandes der humatumhüllten Tonmassen bei Durchfeuchtung leicht verschlämmbar und wandert schließlich, soweit es die wenig durchlässige Bodendecke gestattet, auf Leitbahnen (besonders Schrumpfrissen) in die tieferen Profilabschnitte bis herunter auf den permanenten Carbonatspiegel ab. Im Laufe der Zeit wird hierdurch (wie bei den vorliegenden Profilen) eine Vertiefung des dunklen A-Horizontes vorgetäuscht, die in Wirklichkeit eine nicht-biogene Textur-B-Horizontbildung (Toninfiltration) darstellt. Ausgelöst wird die Abwanderung durch Abwesenheit eines an den Lösungsreaktionen teilnehmenden Carbonatkörpers, der einen hohen Ca-Ionenspiegel in der Bodenlösung aufrechtzuerhalten vermag. Nunmehr können sich in der Bodenlösung während der Regenzeit nur noch Ca-Ionenkonzentrationen einstellen, die von den Austauschgleichgewichten zwischen Ca-belegten Humathüllen und Bodenlösung begrenzt werden und in der Regel nicht ausreichen, um bei den erhöhten Flockungsschwellen-Werten und elektrokinetischen Potentialen der humatumhüllten Tone den ursprünglichen aggregierten Zustand aufrechtzuerhalten. Bei den schweren Regurs, deren Durchsickerung nicht frontal, sondern unter starker Auswaschung auf den wenigen Leitbahnen erfolgt, tritt dieser Zustand — ausgehend von den carbonatverarmten Schrumpfrißwänden — meist schon frühzeitig ein, selbst wenn die Bodendecke noch primäre, aber der Bodenlösung nicht zugängliche Carbonatreserven enthält. Diese Erscheinung ist in den untersuchten Landschaftsräumen von so allgemeiner Verbreitung, daß die kartographische Anwendung des Begriffes „Regur“ in den meisten Fällen auch die fortgeschrittenen, durch Fließplasma-Bewegung gekennzeichneten Entwicklungsstadien der schwarzerdeartigen Ausgangsbildungen mit umfaßt. Bei weiter fortschreitender Entwicklung läßt jedoch das zunehmende Ausmaß der Kolloidverlagerung, die sich in der fortlaufenden Aufhellung und Tonverarmung der oberen Profilabschnitte und der Infiltration und Verdichtung der tieferen Horizonte äußert, die Anwendung der Bezeichnungen „durchschlämmt“ oder „vergrauter Regur“ zweckmäßig erscheinen.

Zusammenfassung

Auf Grund von stratigraphischen Vergleichsuntersuchungen in zwei nordindischen Landschaftsräumen unter einheitlichen Monsunklima-Bedingungen mit verschiedenen Ausgangsgesteinen (Kalkstein, Granit) wurden die genetischen Bedingungen des schwarzerdeartigen Regur-Bodentyps ermittelt. An Hand chemischer, bodenmineralogischer und gefügekundlicher Untersuchungen an der organischen und mineralogischen Komponente und den Strukturkörpern des Bodens wurden die im Vergleich mit europäischen Schwarzerdeformen übereinstimmenden Schwarzerdephänomene und die davon abweichenden warmklimatischen Besonderheiten der Bodenbildung untersucht. Übereinstimmungen ergaben sich besonders in der Ton-Humusdynamik, Abweichungen z. B. in der Mineral-

verwitterung, da der Regur als Feuchtbildung innerhalb der Bodengesellschaft, in der er auftritt, zu den Böden intensivster Mineralverwitterung gehört. Als gemeinsame bodengenetische Basis und physiko-chemische Grundbedingung für die Herausbildung des Schwarzerdephänomens wurde die „Bicarbonatmetabolik“ eingehender diskutiert und der Regur als eine tonige, warmklimatische Feuchtschwarzerdeform mit endogener Staunässe- und Grundwasser-Bicarbonatmetabolik gedeutet.

Literatur

1. Niederbude, E. A., Einfluß des Eisens und seiner Oxydverbindungen auf die Bildung und Stabilisierung von Huminsäuren. Diss. Landw. Fak., Universität Göttingen (1958).
2. Scheffer, F., Meyer, B., und Niederbude, E. A., Ztschr. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde **87**, 26—44 (1959).
3. Ziehm ann, W., Verhandlg. Int. Bodenkdl. Ges., Komm. II und IV, Bd. I; Ztschr. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde **84**, 155—159 (1958).
4. Tam hane, R. V., 4. Intern. Congr. of Soil Science, III, 131—134, Amsterdam (1950).
5. Simonson, R. W., Journ. Soil Sci. **5**, 275 (1954).
6. Merwe, C. R. vander, South African Soil Types. Commonwealth Bureau of Soil Sci., Techn. Commun. No. **46**, 8—15 (1948).
7. Annet, H. E., The nature of the colour of black cotton soils. Mem. Dept. Agric. India (Chem. Series) **1**, 185 (1910).
8. Kasinathan, S., und Singh, S., Studies of the soils of the Gangetic Alluvium, I. A., „Kareil formation from the Shahabad area“. J. Sci. Research, B. H. U. **2**, 210 (1952).
9. Milne, G., A soil reconnaissance journey of Tanganyika Territory. East African Agric. Res. Stat. Report, Amani (1936).
10. Mukerjee, B. K., und Agarwal, R. R., Indian Journ. Agric. Sci. **13**, 587 (1943).
11. Mohr, E. C. J., und Van Baren, F. A., Tropical Soils. Interscience Publication Inc., New York und London (1954).
12. Kubiena, W. L., Vortrag zur Tagung der Dtsch. Bodenkdl. Ges., Göttingen, Sept. (1955).
13. Oakes, H., und Thorp, J., Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **15**, 347—354 (1950).
14. Merwe, C. R. vander, Soil Groups and Sub-groups of South Africa. Sci. Bull. **231**, Dept. Agric. and Forestry, Union South Africa, Pretoria (1941).
15. Theron, I. J., and Niekirk, P. le R. van, S. Afric. Journ. Sci. **31**, 320 (1934).
16. del Villar, E. H., Soil Sci. **57**, 331—339 (1944).
17. Templin, E. H., Mowery, I. C., and Kunze, G. W., Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **20**, 88—90 (1956).
18. Vredenburg, Geology of the State of Panna. Records Geol. Survey of India **33** (1906).
19. Venkataramanan, S. V., Ecology and forest grazing. In: White, R. D., The Grassland and Fodder Resources of India. Indian Council of Agric. Research, New Delhi (1957).
20. Jhingran, A. G., The problem of Bundelkhand Granites and Gneisses. Presidential Adress, 45. Indian Sci. Congress, Madras (1958).
21. Piller, H., Heidelberger Beitr. z. Mineral., Petrogr. **2**, 498 (1951).
22. Fölster, H., Dissert. d. Landw. Fak. d. Univ. Göttingen, Februar (1960).

23. Schokalskaya, Z. J., The natural conditions of soil formation in India. In: Polynov, B., Contributions to the Knowledge of the Soils of Asia 2, Leningrad (1932).
24. Joshi, R. H., Indian J. Agric. Sci. **20**, 443 (1950).
25. Raychaudhuri, S. P., Sulaiman, M., und Bhuiyan, A. B., Journ. Agric. Sci. **13**, 264 (1943).
26. Singh, S., Journ. Soil Sci. **7**, 43—57 (1956).
27. Singh, S., Journ. Soil Sci. **5**, 289—299 (1954).
28. Scheffer-Ulrich, Humus und Humusdüngung. I. Band, Verlag Enke, Stuttgart (1960).
29. Birch, H. F., und Friend, M. T., Nature **178**, 500—501 (1956).
30. Aguilera, N. H., und Jackson, M. L., Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **17**, 359—364 (1953).
31. Kubiena, W. L., Entwicklungslehre des Bodens. Springer-Verlag, Wien (1948).
32. Kubiena, W. L., Mikropedology. Ames, Iowa (1938).
33. Mallet, F. R., Vindhyan Series in Northwestern and Central India. Mem. Geol. Survey of India **7** (1869).
34. Medlicott, H. B., Bundelkhand rocks: Vindhyan. Mem. Geol. Survey of India **2** (1859).
35. Sate, O. H. K., India and Pakistan, a general and regional Geography. London (1957).
36. Wadia, D. N., Geology of India (1939).
37. Lang, R., Verwitterung und Bodenbildung als Einführung in die Bodenkunde. Stuttgart (1920).
38. Basu, J. K., and Sirur, S. S., Indian Journ. Agric. Sci. **8**, 637—697 (1938).

Agrikulturchemisches und Bodenkundliches Institut der Universität Göttingen, Nikolausberger Weg 7.

An dieser Stelle sei dem Indian Agricultural Research Institute, New Delhi, sowie insbesondere Herrn Dr. K. V. Satyanarayana und dem Soil Survey Department herzlichst für den Herrn Dr. Fölster gewährten Arbeitsplatz und die stets erwiesene freundliche Hilfe bei der Durchführung der Aufnahmen ausgesprochen.

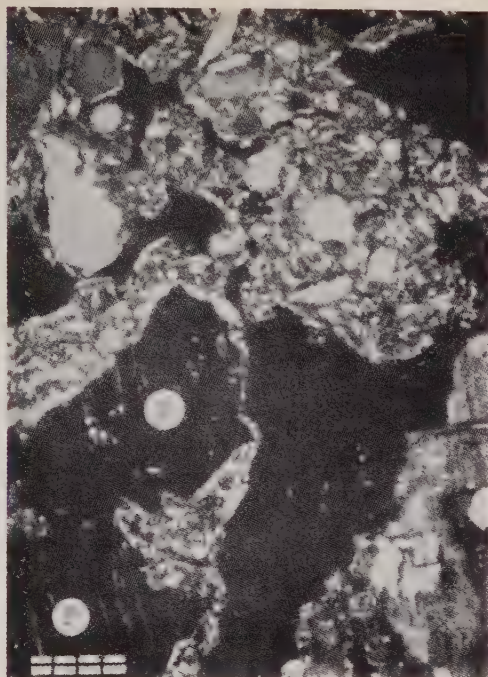


Abb. 1. Rotlehm-A_e- und B_t-Horizont bei gekreuzten Polarisatoren (Hohlräume dunkel), Präparate dem Bodenprofil entsprechend orientiert.

Maßstablänge: 100 μ .

Abb. 1 a. A_e-Horizont, tonverarmt, große verzweigte Hohlräume, F = großes Feldspatkorn mit Plasmaüberzug.

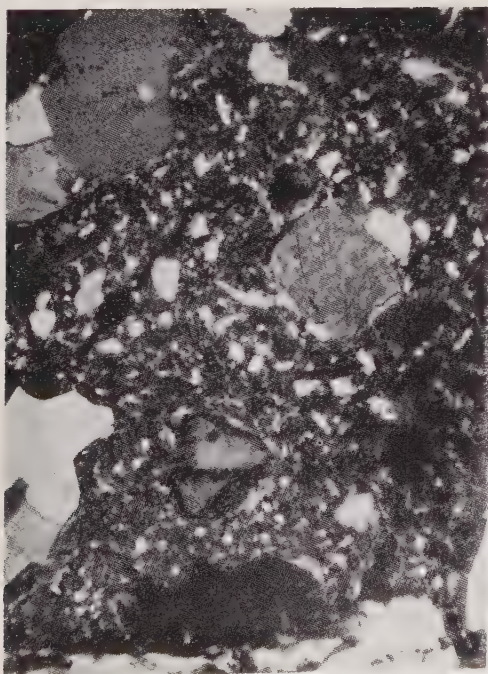


Abb. 1 b. B_t-Horizont, toninfiltriert, kleine, wenig gegliederte Hohlräume, helle, regelungs-doppelbrechende Schlieren entlang der Mineraloberflächen, dunkler Schwundriß in der linken Bildhälfte, Absonderung von Feinpolyedern.



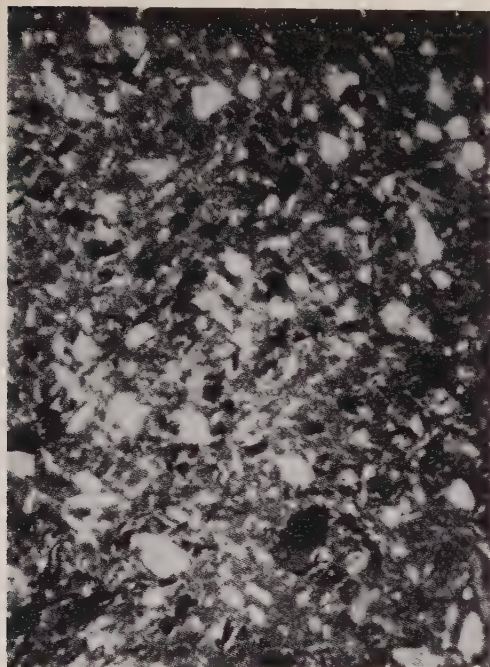


Abb. 2. Regur-Bt -Horizont, gekreuzte Polarisatoren, Hohlräume dunkel, entsprechend dem Profil orientiert.

Maßstablänge: 100 μ .

Abb. 2 a. Kompaktes, feinskelett-reiches Gefüge im Quellzustand, Regelungsdoppelbrechung der peptisierten Tonsubstanz besonders auf den Oberflächen größerer Mineral-körner.

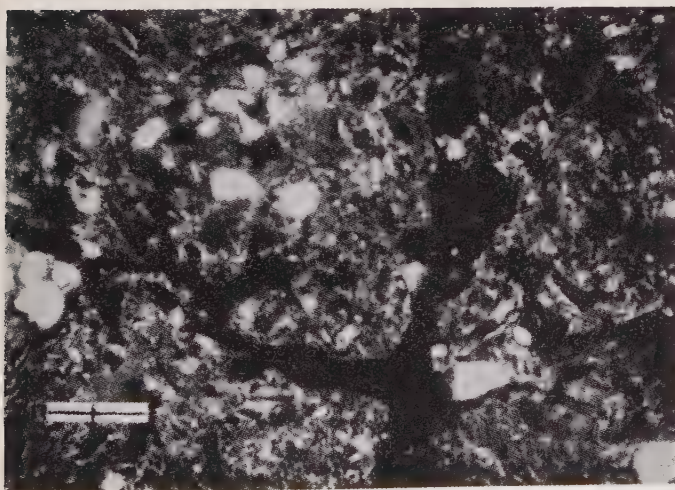
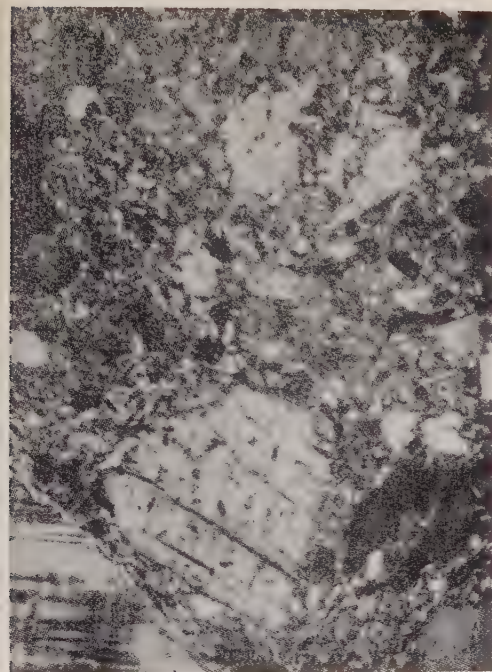


Abb. 2 b. Ablösung von feinpolyedrischen Absonderungskörpern an den Ecken einer Schwindrißkreuzung.





Maßstäbe wie auf Tafel XV und XVI

Abb. 2 c. Relikt-Fließstruktur zwischen Skeletteilchen in der rehomogenisierten Bodenmasse (linke untere Bildhälfte).

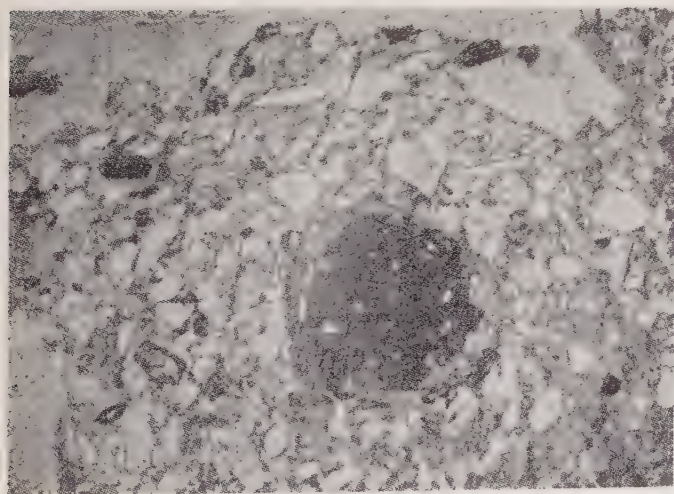


Abb. 3. Eisen-Mangan-Konkretion mit diffuser brauner Kruste aus dem Regur-A₀-Horizont.

Buchbesprechungen

Scheffer, F., und Ulrich, B., Humus und Humusdüngung. Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, 3. Teil. — Band 1: Morphologie, Biologie, Chemie und Dynamik des Humus. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1960. 2., völlig neubearbeitete Auflage. 266 Seiten mit 44 Abbildungen und 39 Tabellen. Ganzleinen DM 32,—.

Die Literatur über „Humus“ hat in den letzten Jahren einen schier unübersehbaren Umfang angenommen, das beste Zeichen dafür, daß unsere Kenntnisse darüber noch recht unsicher sind. Um so mehr ist es zu begrüßen, daß die schon lange erwartete neue Auflage unseres einschlägigen deutschen Standardwerkes endlich erschienen ist, um zusammenzufassen und von einer solchen sicheren Plattform aus erfolgreich den Weg für weitere Arbeiten zu weisen. Dafür bieten die beiden Autoren die beste Gewähr, da sie mitten in der Materie stehen und durch eigene Arbeiten das Fachgebiet nicht unwesentlich gefördert haben. Gegenüber der ersten Auflage „Humus und Humusdüngung“ vor fast 20 Jahren hat das Buch eine völlig neue Bearbeitung erfahren und an Umfang zugenommen, obwohl der gesamte zweite Teil, die „Humusdüngung“, einem besonderen Bande vorbehalten ist.

Unter Humus wird die Gesamtheit der toten organischen Substanzen verstanden, „die einer stetigen Veränderung oder Umwandlung unterworfen sind und ihrerseits auf Boden und Pflanze rückwirken“. Infolgedessen wird unterschieden zwischen den „Huminstoffen, den bodeneigenen, dunkelgefärbten Aufbaustoffen“ und den „Nichthuminstoffen“, also der Gesamtheit aller übrigen organischen Stoffe, nämlich den „wenig gefärbten Pflanzen- und Tierrückständen sowie Zersetzungsprodukten“. Schon daraus folgt, wie weit der Begriff des Humus gefaßt ist und wie vielseitig die Darstellung sein muß. Im Mittelpunkt steht — wie zu erwarten — die Chemie aller dieser Stoffgruppen, zunächst also der Huminstoffe, ihre Struktur, ihr Bindungsvermögen und ihre Bildungsweise, dann die der übrigen organischen Substanzen, angefangen von den Kohlenhydraten und den sie spaltenden Fermenten, ferner den aromatischen Verbindungen, die besonderes bodenkundliches Interesse beanspruchen, bis zu den Bindungsformen im Boden, insbesondere den organo-mineralischen Komplexen.

Neben dieser im Mittelpunkt stehenden chemischen, mehr statisch ausgerichteten Betrachtung ist ein fast ebenso langes Kapitel der „Dynamik des Humus“ gewidmet, die für die Bodengenese und all das, was wir mit dem Begriff „Bodenfruchtbarkeit“ belegen, von besonderer Bedeutung

ist und der deshalb entsprechend der Zielsetzung des Bandes als „Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde“ auch eine gebührende Seitenzahl eingeräumt worden ist. Auch dieses Kapitel ist sehr vielseitig. Es beginnt mit den Vegetationsrückständen und dem Einfluß ihrer Umwandlungsprodukte auf Bodeneigenschaften und Bodenentwicklung und endet mit den vielseitigen Nährstoff-Funktionen des Humus unter Ein-schluß der „physiologischen Funktion“ und der noch umstrittenen Wirkstoffeigenschaften, neben denen man wohl künftig doch die Rolle der Kohlensäure im Boden etwas stärker betonen sollte, deren Berücksichtigung wahrscheinlich schon einige der erwähnten Wirkungen zu deuten vermag.

Überblickt man das Buch als ganzes, und berücksichtigt man, daß neben diesen wichtigsten Kapiteln auch noch die Morphologie und die Biologie des Humus, die Wirkung der Mikroflora und der gesamten Fauna (statt „einige wichtige ‚Aufgaben‘ der Bodenorganismen“ sollte man vielleicht schlichter „einige wichtige ‚Wirkungen‘ der Bodenorganismen“ schreiben), so gibt es einen unübertrefflichen Überblick über unsere heutigen Kenntnisse von der gesamten organischen Seite des Bodens. Die Leser können den beiden Autoren für ihre mühevollen Arbeit nur danken und den Wunsch zum Ausdruck bringen, daß nun auch der zweite Teil, die „Humusdüngung“, bald in gleicher mustergültiger Form erscheint, der Teil, der offenbar die Anwendung für die Landwirtschaft enthält und dem Ziel der Erhaltung und Mehrung der Bodenfruchtbarkeit gewidmet ist.

G. Michael, Jena.

ГЕОХИМИЯ — A Translation of Geochemistry. Nr. 1. 1958. Published by The Geochemical Society. Übersetzer: V. P. Sokoloff. Herausgeber: Earl Ingerson. Geschäftsführender Herausgeber: E. Wm. Heinrich, S. 1—130, 31 Abbildungen. Abonnementspreis (8 Hefte) für das Jahr 20 Dollar, für Mitglieder der Geochemical Society 10 Dollar.

Die hier besprochene erste Nummer der neuen amerikanischen Zeitschrift ist die Übersetzung der „ГЕОХИМИЯ“, der Zeitschrift der Moskauer Akademie der Wissenschaften für das Gebiet der Geochemie. Sie stellt ein sehr begrüßenswertes Glied in der Kette der Bemühungen dar, die Ergebnisse der sowjetischen Wissenschaft den großen wissenschaftlichen Kreisen, die der russischen Sprache nicht mächtig sind, zu vermitteln. Für das hier behandelte Gebiet der Geochemie scheint mir eine Übersetzung der führenden russischen geochemischen Zeitschrift wichtiger zu sein als eine Übersetzung von dicken Büchern, die durch die unvermeidbare lange Dauer des Druckes des Originals und der Übersetzung meist zu stark hinter dem Entwicklungsstand ihrer Wissenschaft zurückbleiben, um noch den großen Aufwand an geistiger Arbeit und von finanziellen Mitteln zu rechtfertigen. Bücher, die vor allem neue Tatsachen aus den

in den letzten Jahrzehnten mit so großem Eifer und Erfolg neu untersuchten riesigen Gebieten der UdSSR bringen, sollen von der obigen einschränkenden Bemerkung ausdrücklich ausgenommen sein.

In dem ersten Heft der englischen Übersetzung sind zehn Aufsätze aus dem ersten Heft der ГЕОХИМИЯ von 1958 übersetzt worden. Wegen der Autoren und Themen muß auf das Original verwiesen werden. Neben der englischen Paginierung ist auch die des russischen Originals gebracht. Schwierig zu übersetzende russische Ausdrücke sind in Anmerkungen erläutert, ebenso russische Abkürzungen, ein sehr nützlicher Brauch, wenn man die zum Teil recht merkwürdigen Übersetzungen in den großen Referier-Organen liest. Den Abschluß des Heftes bildet ein Bericht des wissenschaftlichen Sekretärs des Meteoriten-Komitees der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, E. L. Krinow, über die Internationale Konferenz über interplanetare Materie in Jena, 7. bis 12. Oktober 1957.

Literarische Unternehmen der oben geschilderten Art sind ohne finanzielle Zuschüsse vom Staat oder von Gesellschaften kaum möglich. Es ist sehr zu wünschen, daß eine möglichst große Zahl von Abonnenten diese Hilfe nicht erlahmen läßt.

F. Heide.

Brauns, R., und Chudoba, K. E., Allgemeine Mineralogie (Sammlung Göschel, Nr. 29) und **Spezielle Mineralogie** (Nr. 31 und 31 a). 10., erweiterte Auflage. Nr. 29: 120 Seiten mit 120 Textfiguren, 1 Tafel und 3 Tabellen. Nr. 31 und 31 a: 170 Seiten mit 125 Textfiguren und 4 Tabellen. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1959. Preis: broschiert Nr. 29 DM 3,60; Nr. 31 DM 5,80.

Nach vier Jahren hat sich bereits eine neue erweiterte Auflage der Göschel-Bändchen über „Mineralogie“ notwendig gemacht, ein Zeichen, daß die beiden Bändchen Anklang in der mineralogisch interessierten Leserschaft gefunden haben. Die 10. Auflage ist gegen die 9. erheblich erweitert worden, der Text stieg von 237 Seiten mit 214 Textfiguren auf 290 Seiten mit 245 Textfiguren. Es ist zu begrüßen, daß der Verlag dem Autor erneut einen vergrößerten Raum zur Verfügung gestellt hat, ohne den eine modernen Anforderungen genügende Darstellung der Wissenschaft der Mineralogie nicht möglich wäre. Der Verlag hat dieser Wissenschaft insgesamt sechs Bändchen (Nr. 29, 31, 31 a, 210, 483, 619) mit 628 Seiten und 541 Textfiguren gewidmet. Dieser Raum genügt trotz des kleinen Formates, eine Einführung in die Mineralogie zu geben. Es ist jetzt Sache der Autoren, ihn in den Neuauflagen mit den neuesten und gesicherten Fortschritten unserer Wissenschaft zu erfüllen. Die Raumvermehrung kommt in der vorliegenden 10. Auflage vor allem der Speziellen Mineralogie zugute. Es werden rund 30 Mineralien mehr besprochen als in der 9. Auflage. Vor allem werden Uran- und Tonminerale mit Recht ausführlicher besprochen. Dagegen ist die Feldspatgruppe noch recht dürftig behandelt, desgleichen Eigenschaften des Systems SiO_2 . Berg-

kristall schmilzt nicht bei 1715° , der hexagonale Tridymit ist oberhalb 870° , der kubische Cristobalit oberhalb 1470° stabil. Die Figuren 124 und 125 stehen noch immer, wie in der 9. Auflage, an falscher Stelle, die Figur 49 ist unvollständig. Im Bändchen Allgemeine Mineralogie ist sehr begrüßenswert, daß der Verfasser den plastischen Deformationen der Kristalle, die für das Naturgeschehen und für die Technik von so erheblicher Bedeutung sind, wenigstens zwei knappe Seiten widmet. Zu einer kurzen Behandlung der grundlegenden optischen Erscheinungen der Kristalle hat er sich jedoch nicht entschließen können. So hängen die Kapitel über Glanz, Durchsichtigkeit, Farben, Pleochroismus, Lumineszenz völlig in der Luft. In der Speziellen Mineralogie werden acht Seiten der Tabelle I mit optischen Daten der angeführten Mineralien gebracht, die dem Anfänger, für den die Sammlung ja mit gedacht ist, nicht verständlich sind und deren benötigter Raum ausgereicht hätte, einen kurzen Überblick über die Kristalloptik zu geben. Für eine Neuauflage ist eine genauere Präzisierung der Begriffe im physikalischen Teil zu empfehlen.

Alles in allem können die drei Bändchen der Göschen-Sammlung als erster Anhalt und, besonders die Spezielle Mineralogie, als Repetitorium empfohlen werden. Mit dem vergrößerten Umfang ist leider auch der Preis recht erheblich gestiegen, 4,80 DM für die 9. Auflage, 9,40 DM für die 10. Auflage. Der Druck ist gut und irgendwie wichtige Druckfehler wurden nicht gefunden. Der Druck der Textfiguren ist leider immer noch nicht zufriedenstellend. Ich habe gerade den Atlas zum „*Traité de Mineralogie*“ von Haüy vor mir liegen, aus dem Jahre 1823. Es ist eine Lust, die Figuren in ihm zu betrachten. Hierin könnten unsere modernen Drucker den alten ein wenig nacheifern. F. Heide.

Сихотэ-Алинский железный метеоритный дождь. Том I. (Der Meteoreisenregen von Sichote Alin. Bd. I.) Herausgegeben von dem Meteoriten-Komitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau 1959. 364 Seiten, 348 Abbildungen im Text, 14 Tafeln mit stereographischen Abbildungen. Preis in Leinen: 23 Rubel 45 Kopeken.

In dieser Zeitschrift ist bereits mehrfach und eingehend von Teilnehmern an der Bergungsexpedition resp. den Forschern, die das Meteoreisen untersuchten, über den Meteoreisenregen von Sichote Alin berichtet worden (siehe E. L. Krinow, Der Eisenmeteoritenregen von Sichote Alin. Chem. d. Erde 1956, 18, 56; Ders., 7. Meteoriten-Konferenz in der UdSSR. Ebenda 1958, 19, 86; Ders., Über den Mechanismus der Zerstörung von Meteoritenkörpern in der Atmosphäre und über ihre primären Formen. Ebenda 1958, 19, 230; Ders., Die 8. Meteoriten-Konferenz der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Ebenda 1959, 20, 18; Ders., Über die Natur der Mikrometeoriten. Ebenda 1959, 20, 28; A. P. Vино-

gradov, L. K. Sadorosny und K. P. Florenski: Über den Gehalt von inerten Gasen in dem Eisenmeteoriten von Sichote Alin. Ebenda 1958, 19, 275). Von diesem für die Meteoritenkunde so außerordentlich wichtigen Meteoreisenfall ist nunmehr der erste Band einer ausführlichen Monographie erschienen, die ausführlichst und verantwortlich das gesamte Beobachtungsmaterial des Falles und die Untersuchungsergebnisse des Meteoritenmaterials bringt. Als verantwortlicher Redakteur zeichnet W. G. Fesenkow, der Präsident des Moskauer Meteoriten-Komitees, stellvertretender Redakteur ist der wissenschaftliche Sekretär dieses Komitees E. L. Krinow.

Im Band I sind folgende Abhandlungen vereinigt: 1. W. G. Fesenkow und E. L. Krinow: Der Fall und die Untersuchung des Meteoreisenregens von Sichote Alin (14 Seiten, 17 Abbildungen) bringt einen ersten Überblick über das einzigartige Phänomen, kennzeichnet die Aufgaben der vier Expeditionen, die in den Jahren 1947 bis 1950 in das Fallgebiet entsandt wurden, und kurz einige der wichtigsten Ergebnisse. 2. F. K. Schipulin und L. N. Chettschikow: Geographisch-geologische Charakteristik des Fallortes des Meteoreisenregens (7 Seiten, 4 Abbildungen). Unter den Abbildungen ist eine schematisierte geologische Karte 1:20 000 des engeren Fundgebietes bemerkenswert. 3. N. B. Diwari: Die Begleiterscheinungen des Falles des Meteoreisenregens und seine atmosphärische Bahn (73 Seiten, 65 Abbildungen). Hier werden die Angaben einer großen Anzahl von Augenzeugen des Falles in 7 Tabellen zusammengestellt und diskutiert und aus den Daten der Verlauf der Bahn der Feuerkugel in der Atmosphäre festgestellt, weiter die Beobachtungen über die Licht- und Schallerscheinungen gesammelt und zum Teil bildlich wiedergegeben. 4. E. L. Krinow: Die Aufschlagerscheinungen des Meteoreisenregens (58 Seiten, 62 Abbildungen). Hier werden die Fallorte und charakteristischen Erscheinungen der Meteoreisen des Schauers, unterstützt von zahlreichen Abbildungen und Tabellen, festgestellt und in einer Karte 1:2000 die Streuellipse des Falles bestimmt. 5. E. L. Krinow und S. S. Fonton: Beschreibung der meteoritischen Trichter, Löcher und der Aufschlagstellen kleiner individueller Exemplare (146 Seiten, 182 Abbildungen und 14 Tafeln). Zu diesem umfangreichen Beitrag des Buches werden 122 Trichter, 77 Löcher und 183 Aufschlagstellen kurz gekennzeichnet und photographisch oder in Form von instruktiven Strichzeichnungen abgebildet, eine ausgezeichnete Urkunde über die leicht vergänglichen Aufschlagerscheinungen. 6. S. O. Saribatirov: Form und charakteristische Eigentümlichkeiten der Aufschlagtrichter des Meteoreisenregens nach Luftbildauswertung (8 Seiten, 6 Abbildungen). Der Aufsatz bringt die photogrammetrische Auswertung einer Anzahl Luftbilder von Aufschlagtrichtern in kartographischer Darstellung und als Profile. 7. S. S. Fonton: Die Anwendung magnetischer Methoden beim Aufsuchen von Meteoreisen und ihrer Splitter (20 Seiten, 12 Abbildungen). Bei der Aufsuchung von ganzen Meteoreisen und ihrer feinsten Splitter

haben magnetische Methoden eine erhebliche Bedeutung gehabt. 8. E. L. Krinow: Katalog eines Teils der Meteoreisen des Schauers (42 Seiten). In mehreren umfangreichen Tabellen werden Gewicht und Abmessungen eines Teils der geborgenen Meteoreisen zusammengestellt.

Zwei weitere Bände sollen folgen.

Es ist ein großes Verdienst der Akademie der Wissenschaften in Moskau und ihres Meteoriten-Komitees, daß sie die großen Kosten und den Einsatz so vieler Kräfte nicht gescheut hat, um diesen bisher größten Meteoritenregen so schnell, eingehend und vollkommen zu untersuchen, wie es nur möglich ist. Dadurch wurde ein höchst wertvolles und einzigartiges Beobachtungsmaterial der Meteoriten-Forschung zur Verfügung gestellt. Es ist zu hoffen, daß die beiden weiteren Bände recht bald erscheinen. Das reiche Meteoriten-Material wird von dem Meteoriten-Komitee auch insofern vorbildlich verwaltet, als es Forschern und Sammlungen in generösester Art und Weise zur Verfügung gestellt wird. F. Heide.

Ramdohr, Paul, Weitere Untersuchungen über radioaktive Höfe und anderer radioaktive Einwirkungen auf natürliche Mineralien. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie. Jahrgang 1958. Nr. 4. Akademie-Verlag, Berlin 1958. 9 Seiten, 26 Abbildungen auf 7 Tafeln. Preis: broschiert DM 3,70.

Der durch seine Untersuchungen auf dem Gebiet des in dem Titel der nachfolgend besprochenen Arbeit umgrenzten Problemkreises wohl-bekannte Verfasser legt interessantes neues Beobachtungsmaterial dazu vor. Es handelt sich um Einwirkung von meist starken radioaktiven Strahlern auf Feldspat, Eisenglanz, Magnetit, Columbit, Arsenkies, Löllingit, Safflorit, Magnetkies, Glanzkobalt, Pyrit und Graphit. Die Einwirkungen sind zum Teil sehr schwer festzustellen; um sie photographisch wiederzugeben, mußten bei gekreuzten Nikols extreme Belichtungsbedingungen geschaffen werden (1 Stunde Belichtung mit Xenon-Höchstdrucklampe, hochempfindliche Platte, ohne Filter oder Mattscheibe). Bemerkenswert ist, daß solche Zersetzungserscheinungen durch radioaktive Strahlung nunmehr bei einer ganzen Anzahl von Mineralien mit weitgebender metallartiger Bindung vorkommen. Bisher war als Hofträger mit nicht wesentlicher Ionenbindung nur Kohlenstoff bekannt (siehe auch K. H o e h n e, Chemie d. Erde 1957, 19, 38). Die drucktechnische Ausführung des Heftes ist recht gut. F. Heide.

DATE DUE

OVERNIGHT OCT 2 7 71

OVERNIGHT P 6 73

OVERNIGHT SEP 6 73

OVERNIGHT SEP 6 73